

Espacenet

## Bibliographic data: JP 2006512395 (T)

Complex fluorene-containing compounds

Publication date: 2006-04-13

Inventor(s):

Applicant(s):

- international: C03C25/14; C07C13/62; C07C211/54; C07C211/58; C07C211/61; C07C43/21; C07C43/275; C07D333/08; C08G61/00; C08G61/02; C08G61/12; C09K11/06; H01L51/00; H01L51/30; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14

Classification:

- European:

C08G61/02; C08G61/12D; C09K11/06; H01L51/00M2B2; H01L51/00M2B6; H01L51/00M2D; H01L51/00M2F; H01L51/00M5D; H01L51/00M5D4; H01L51/00M5D8; H01L51/00M6F; H01L51/00M6F2; H01L51/00M6H; H01L51/00M6H10; H01L51/00M6H12B; H01L51/00M6H14F; H05B33/14

Application number: JP20040565609T 20031219

Priority number(s): US20020334359 20021231; WO2003US40731 20031219

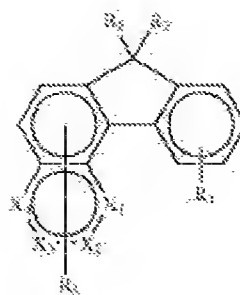
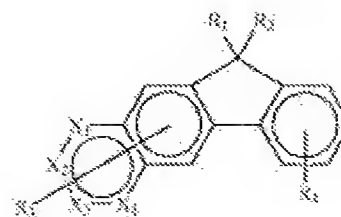
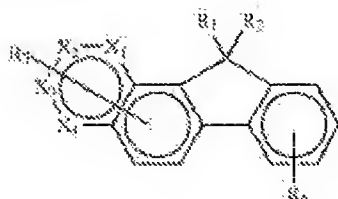
Also published as:

- US 2004131880 (A1)
- US 6849348 (B2)
- US 2004241496 (A1)
- US 7348071 (B2)
- WO 2004051048 (A1)
- more

Abstract not available for JP 2006512395 (T)

Abstract of corresponding document: US 2004131880 (A1)

An organic compound comprising a complex fluorene structure represented by one of the following formulas: wherein: X1, X2, X3, and X4 are individually the same or different and include a moiety containing CH or N; R1, R2, R3, and R4 are substituents each being individually hydrogen, or alkyl, or alkenyl, or alkynyl, or alkoxy of from 1 to 40 carbon atoms, aryl or substituted aryl of from 6 to 60 carbon atoms; or heteroaryl or substituted heteroaryl of from 4 to 60 carbons; or F, Cl, or Br; or a cyano group; or a nitro group; or R3, or R4 or both are groups that form fused aromatic or heteroaromatic rings.



Last updated:  
26.04.2011 Worldwide  
Database 5.7.22: 93p

JP 2006-512395 A 2006.4.13

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-512395

(P2006-512395A)

(43) 公表日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int. Cl.

F1

テーマコード (略号)

C07C 13/62 (2006.01)

C07C 13/62 CSP

3K007

C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/06 610

4H006

C07C 211/64 (2006.01)

C09K 11/06 620

4J032

C07C 211/68 (2006.01)

C09K 11/06 635

C07C 211/61 (2006.01)

C09K 11/06 615

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 99 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-565609 (P2004-565609)

(86) (22) 出願日 平成15年12月19日 (2003.12.19)

(85) 翻訳文提出日 平成17年8月25日 (2005.8.25)

(86) 国際出願番号 PCT/US2003/040731

(87) 国際公開番号 W02004/061048

(87) 国際公開日 平成16年7月22日 (2004.7.22)

(31) 優先権主張番号 10/334,359

(32) 優先日 平成14年12月31日 (2002.12.31)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), CN, JP, KR

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー

アメリカ合衆国, ニューヨーク14650

、ロチェスター、ステイト ストリート343

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100102990

弁理士 小林 良徳

(74) 代理人 100082898

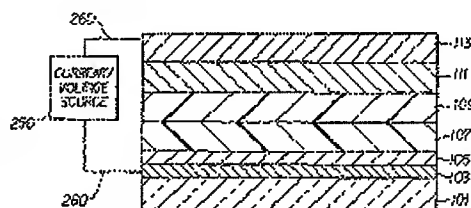
弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合フルオレン含有化合物及びエレクトロルミネセント・デバイス

(57) 【要約】

複合フルオレン構造を含む有機化合物であって、該複合フルオレン構造が、下記式のうちの1つによって表され、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 及び $X_4$ は独立して同じ又は異なるものであり、そしてCH又はNを含有する部分を含み： $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれが独立して水素、又は炭素原子数1～40のアルキル、アルケニル、アルキニル又はアルコキシ；炭素原子数6～60のアリール又は置換型アリール；又は炭素原子数4～60のヘテロアリール又は置換型ヘテロアリール；又はF、Cl又はBr；又はシアノ基；又はニトロ基である置換基であり；或いは、 $R_2$ 又は $R_4$ 又は両方が、縮合型の芳香族環又は複素芳香族環を形成する基である。



(2)

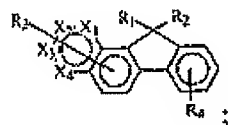
JP 2006-512395 A 2006.4.13

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

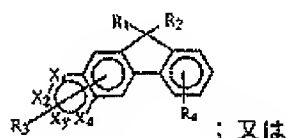
複合フルオレン構造を含む有機化合物であって、該複合フルオレン構造が、下記式：

## 【化 1】



(I)

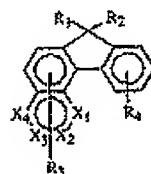
10



(II)

; 又は

20



(III)

のうちの1つによって表され、上記式中：

30

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>は独立して同じ又は異なるものであり、そしてCH又はNを含有する部分を含み；R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれが独立して水素、又は炭素原子数1~40のアルキル、アルケニル、アルキニル又はアルコキシ；炭素原子数6~60のアリール又は置換型アリール；又は炭素原子数4~60のヘテロアリール又は置換型ヘテロアリール；又はF、Cl又はBr；又はシアノ基；又はニトロ基である置換基であり；或いは、R<sub>3</sub>又はR<sub>4</sub>又は両方が、縮合型の芳香族環又は複素芳香族環を形成する基である

ことを特徴とする、複合フルオレン構造を含む有機化合物。

## 【請求項 2】

低分子又はポリマー又はその混合物である、請求項1に記載の複合フルオレン構造を有する有機化合物。

40

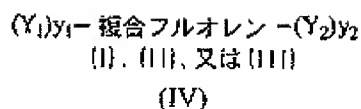
## 【請求項 3】

式(IV)：

(3)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 2】

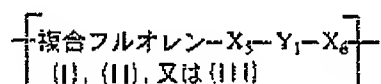


(上記式中、 $Y_1$  及び  $Y_2$  はそれぞれ独立して、置換型又は無置換型のアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール、又はその他の共役基として表され、 $y_1$  及び  $y_2$  は 0~6 の整数であり、そして  $Y_1$  及び  $Y_2$  は同じ又は異なるものである) によって表される低分子である、請求項 1 に記載の複合フルオレン構造を有する有機化合物。

【請求項 4】

式 (V) 又は (VI) :

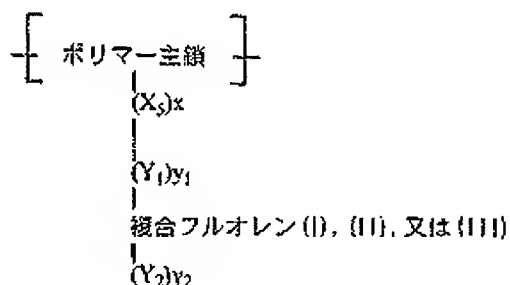
【化 3】



20

; 又は

(V)



30

(VI)

(上記式中、 $X_5$  及び  $X_6$  は結合基であり、 $Y_1$  及び  $Y_2$  はそれぞれ独立して、置換型又は無置換型のアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール、又はその他の共役基として表され、 $x$ 、 $y_1$  及び  $y_2$  は 0~6 の整数であり、そして  $Y_1$  及び  $Y_2$  は同じ又は異なるものである) の反復単位によって表されるポリマーである、請求項 1 に記載の複合フルオレン構造を有する有機化合物。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の複合フルオレン構造を有する 1 種又は 2 種以上の有機化合物を含む、エレクトロルミネセント材料。

【請求項 6】

請求項 1 に記載のエレクトロルミネセント材料の製造方法であって、更なる層を任意に含む基板上に、請求項 1 に記載の複合フルオレン構造を有する 1 種又は 2 種以上の有機化合物を膜として適用することを含む、エレクトロルミネセント材料の製造方法。

50

(4)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

## 【請求項7】

1つ又は2つ以上の活性層を含むエレクトロルミネセント・デバイスであって、該活性層の1つ以上が、請求項1に記載の複合フルオレン構造を有する1種又は2種以上の有機化合物を含む、エレクトロルミネセント・デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、複合フルオレン構造を含有する有機化合物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

特にディスプレイ素子及び照明工学の分野において、一連の用途のための大面積ソリッドステート光源に対するニーズは大きい。このような需要は既存の技術のいずれによっても十分に満たすことはできない。エレクトロルミネセント・デバイス、例えば発光ダイオードは、コンベンショナルなディスプレイ素子及び照明素子に取って代わるものである。エレクトロルミネセント・デバイスは、デバイスを流る電流に応じて発光が生じる光電子デバイスである。ELの物理的モデルは、電子と正孔との放射再結合である。LEDの製造には、有機材料と無機材料との双方が使用されている。無機材料、ZnS/Sn、Ga/As、Ga/Asが半導体レーザー、小面積ディスプレイ、及びLEDランプなどに使用されている。しかし無機材料は、処理が難しく、また大きな表面積及び効率的な青色光を得るのが難しいという欠点を含む。

## 【0003】

低分子及び高分子材料の両方を含む有機材料は、LEDのための無機材料に関していくつかの利点を提供する。これらの利点は、例えば、製造がよりシンプルであり、動作電圧が低く、大面積でフルカラーのディスプレイの生産が可能であることである。共役ポリマー、例えばポリ(フェニルビニレン)(PPV)が、Burroughes他によって1990年に、EL材料として最初に導入された(Burroughes, J. H. Nature 1990, 347, 539-41)。それ以来著しい進展が見られ、高分子LEDの安定性、効率及び耐久性が改良されている(Bernius, M.T.他、Adv. Mater. 2000, 12, 1737)。特に大面積ディスプレイに関しては、有機LED(OLED)が、陰極線管及び液晶ディスプレイ(LCD)に基づく十分に確立されたディスプレイ技術の代わりとなる。OLEDは、LCDよりも明るく、薄く、軽くそして高速であることが実証されている。さらにOLEDは所要動作出力がより少なく、より高いコントラストと広い視角(>165度)とを提供し、そして特にポリマー系LED(PLED)の製造コストをよりやすくする大きな可能性を有している。

## 【0004】

OLED技術は、全ての分野にわたる徹底的な研究活動を促進している。現在、材料研究における多大な努力が、フルカラー・フレキシブル・ディスプレイのための新規の材料に集中している。フルカラー・ディスプレイは三基本色すなわち赤、緑及び青を必要とし、そしてフレキシブル基板は、低い温度及び有機材料の容易な処理を必要とする。PLEDデバイスは両要件を満足させる見込みがある。それというのも、発光色は、化学構造を調節することによってその都度合わせることができ、そして溶液処理は、インクジェット印刷技術によって微細な多色画素をマイクロパターン化するのを可能にするからである(Yang, Y.他、J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2000, 11, 89)。しかし、この難問に対処するためには、処理可能で、安定的な、そして効率的な青色光を発する有機材料が依然として高く望まれる。青色光は広いエネルギー・バンドを必要とする。青色発光ポリマーを主要材料として用いれば、下り勾配エネルギー転移プロセスによって、他の色を生成することが可能である。例えば緑色又は赤色EL発光は、青色ELホスト材料を少量の緑色又は赤色のルミネセント材料でドーピングすることにより、得ることができる。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

(5)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

本発明の目的は、新規の高効率ルミネセント材料を提供することである。

【0006】

本発明の別の目的は、エネルギー・バンドギャップが広いルミネセント材料を提供することである。

【0007】

本発明の更なる目的は、容易な処理のために新規の処理可能な材料を提供することである。

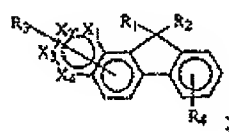
【課題を解決するための手段】

【0008】

これらの目的は、有機エレクトロルミネセント・デバイスのための下記有機材料を提供することにより達成される。有機材料は下記式(I), (II)又は(III):

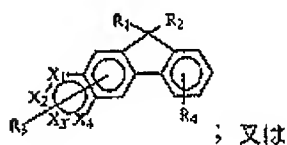
【0009】

【化1】



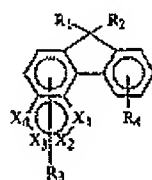
(I)

20



(II)

30



(III)

40

【0010】

のうちの1つによって表される複合フルオレン構造を含み、上記式中：

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>及びX<sub>4</sub>は独立して同じ又は異なるものであり、そしてCH又はNを含有する部分を含み；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれが独立して水素、又は炭素原子数1~40のアルキル、アルケニル、アルキニル又はアルコキシ；炭素原子数6~60のアリール又は置換型アリール；又は炭素原子数4~60のヘテロアリール又は置換型ヘテロアリール；又はF、Cl又はBr；又はシアノ基；又はニトロ基である置換基であり；或いは、R<sub>3</sub>又はR<sub>4</sub>又は両方が、縮合型の芳香族環又は複素芳香族環を形成する基である。

【0011】

本発明は、数多くの利点を有する有機ルミネセント材料を提供する。これらの利点は、

50

(5)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

優れた可溶性及び熱安定性、良好な色整調可能性、高い効率及び低い駆動電圧を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、良好な色整調可能性、優れた可溶性及び熱安定性、及び高められた電子及び/又は正孔輸送能力を備えた複合フルオレン構造を含む、極めて効率的な有機発光材料を提供する。複合フルオレンは、式(I)、(II)又は(III)によって表され、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 及び $X_4$ は独立して同じ又は異なるものであり、そしてCH又はNを含有する部分を含み、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれが独立して水素、又は炭素原子数1~40のアルキル、アルケニル、アルキニル又はアルコキシ；炭素原子数6~60のアリール又は置換型アリール；又は炭素原子数4~60のヘテロアリール又は置換型ヘテロアリール；又はF、Cl又はBr；又はシアノ基；又はニトロ基である置換基であり；或いは、 $R_3$ 又は $R_4$ 又は両方が、縮合型の芳香族環又は複素芳香族環を形成する基である。

【0013】

例えば $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、メトキシ、エトキシ、プロトキシ、ヘキシルオキシ、エチルヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエチルオキシエトキシエチル、フェニル、トリル、ナフチル、キシレン、アントラセン、フェナントレン、フェニルメチレンフェニル、ベンジル、フェノキシ、ピリジル、チオフエニルである。 $R_3$ 及び $R_4$ は、縮合型の芳香族環又は複素芳香族環、例えばナフタレン、アントラセン、ペリレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、トリフェニレン及びベンゾ[a]ピレンを形成する基である。好ましくは $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は、水素、*t*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、3,7-ジメチルオクチル、デシル、ヘプチル、フェニル、2-エチルヘキシルオキシ、又は4-メトキシフェニル；ジフェニルアミノ、(4-ジフェニルアミノ)フェニルであり； $R_3$ は、縮合型芳香族アントラセン、又はペリレン、又はピレン、フェナントレン、又はテトラセンを形成し、そして $R_4$ は、ナフタレン又はアントラセンを形成し；或いは、 $R_3$ 又は $R_4$ 又はその両方は、1つ又は2つ以上の置換基を表す。

【0014】

複合フルオレン構造を含む有機化合物は、低分子又はポリマーであり、そして、これらのうちの2種又は3種以上の組み合わせで 사용할ことができる。低分子はデンドリマーを含み、そしてポリマーは高分岐アーキテクチャを含む。

【0015】

複合フルオレン構造を含む低分子は、式(IV)：

【0016】

【化2】

$(Y_1)_{y_1}$ -複合フルオレン- $(Y_2)_{y_2}$

(I), (II), 又は (III)

(IV)

【0017】

によって表され、上記式中、 $Y_1$ 及び $Y_2$ はそれぞれ独立して、置換型又は無置換型のアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール、又はその他の共役基を表し、 $y_1$ 及び $y_2$ は0~6の整数であり、そして $Y_1$ 及び $Y_2$ は同じ又は異なるものである。

【0018】

複合フルオレン構造を含むポリマーは、複合フルオレン構造をポリマー主鎖の一部とし

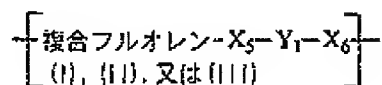
(7)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

て含む式(V)の反復ユニット、及び複合構造をポリマー側鎖の一部として含む式(VI)の反復ユニットによって表される。

【0019】

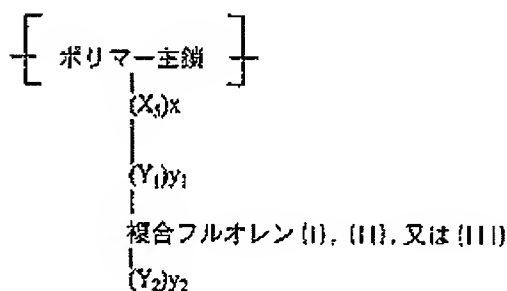
【化3】



；又は

10

(V)



20

(VI)

【0020】

(上記式中、X<sub>5</sub>及びX<sub>6</sub>は結合基であり、Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>はそれぞれ独立して、置換型又は無置換型のアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール又はヘテロアリール、又はその他の共 30 役基を表し、x、y<sub>1</sub>及びy<sub>2</sub>は0～6の整数である)

式(IV)、(V)及び(VI)によって表される複合フルオレン構造を含む化合物中にY<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>単位を組み込むことにより、可溶性、或いは電子又は正孔輸送移動性をさらに改善し、又は発光色を微細に整調することができる。

【0021】

X<sub>5</sub>及びX<sub>6</sub>はそれぞれ独立して結合基を表し、そして一例として、下記基を含む：

グループI:

X<sub>5</sub>及びX<sub>6</sub>は炭素-炭素結合の結合基：

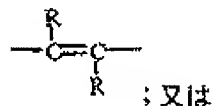
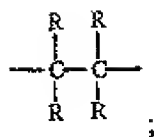
【0022】



(8)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化4】



10



【0023】

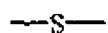
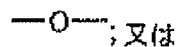
(上記式中、Rは、水素、炭素原子数1～40のアルキル、アルキニル、アルケニル基；炭素原子数6～60のアリール又は置換型アリール；又は炭素原子数4～60のヘテロアリール又は置換型ヘテロアリール；又はF、Cl又はBr；又はシアノ基；又はニトロ基である)である。 20

グループII:

$X_6$  及び  $X_6$  はエーテル又はチオエーテル結合基:

【0024】

【化5】



30

【0025】

である。

グループIII:

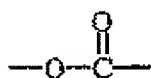
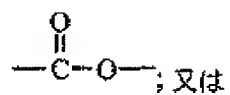
$X_6$  及び  $X_6$  はエステル結合基:

【0026】

(9)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化6】



10

【0027】

である。

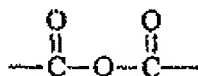
グループIV:

 $X_9$  及び  $X_{10}$  は無水物結合基:

【0028】

【化7】

20



【0029】

である。

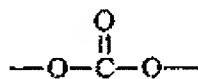
グループV:

 $X_9$  及び  $X_{10}$  はカーボネート結合基:

【0030】

【化8】

30



40

【0031】

である。

グループVI:

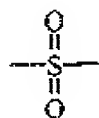
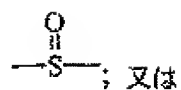
 $X_9$  及び  $X_{10}$  はスルホン又はスルフィン結合基:

【0032】

(10)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 9】



10

【0033】

である。

グループVII:

 $X_5$  及び  $X_6$  はアミン結合基:

【0034】

【化10】

20



【0035】

(上記式中Rは上記に定義された通りである)である。

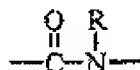
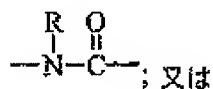
グループVIII:

 $X_5$  及び  $X_6$  はアミド結合基:

【0036】

【化11】

30



40

【0037】

である。

グループIX:

 $X_5$  及び  $X_6$  は尿素結合基:

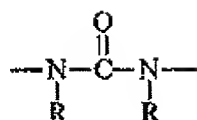
【0038】

50

(11)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化12】



【0039】

19

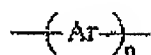
である。

グループIX:

 $X_9$  及び  $X_9$  はアリール又はヘテロアリール結合基:

【0040】

【化13】



20

【0041】

〔上記式中、Arは、炭素原子数6~60のアリール又は置換型アリール基；又は炭素原子数4~60のヘテロアリール又は置換型ヘテロアリールであり；nは整数1~6である〕である。

【0042】

 $X_9$  及び  $X_9$  は上記基のうちの1つ、又は2つ以上の組み合わせであってよい。

【0043】

$Y_1$  及び  $Y_2$  は置換型又は無置換型アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、又はその他の共役基を表し、そして同じ又は異なるものであってよい。

39

【0044】

アルキル、アルケニル及びアルキニル基の炭素原子数は1~40であり；

置換型又は無置換型アリール基は炭素原子数6~60であり、フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントラセン、フルオレン、フェナントレン、スピロフェニル、ペリレン又はピレン基を含み；

置換型又は無置換型ヘテロアリール基は炭素原子数4~60であり、ピリジン、チオフェン、ピロール、ピチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ベンズイミダゾール、ベンゾオキサゾール、キノキサリン、フェニルキノリン、ジフェニルオキサジアゾール、又はカルバゾールを含む。

【0045】

40

上述の置換基全ての一例としては、炭素原子数1~40のアルキル又はアルコキシ基、炭素原子数6~60のアリール又は置換型アリール；又は炭素原子数4~60のヘテロアリール又は置換型ヘテロアリール；又はF、Cl又はBr；又はシアノ基；又はニトロ基が挙げられる。

【0046】

 $Y_1$  及び  $Y_2$  は下記群に分けることができる。

グループI:

 $Y_1$  及び  $Y_2$  は式(VII):

(VII)

50

(12)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

(上記式中、Wの炭素原子数は1~28であり、O、N、S、F、Cl又はBr、又はSi原子を含有してよい)

のアルキル、アルケニル、又はアルキニル基である。

【0047】

下記構造は式(VII)の具体例：

【0048】

【化14】

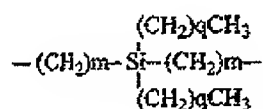


10

(mは1~6の整数である)

【0049】

【化15】

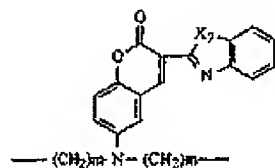


20

(qは0~12の整数である)

【0050】

【化16】



30

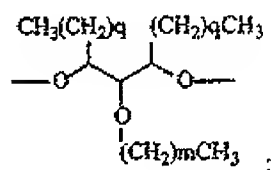
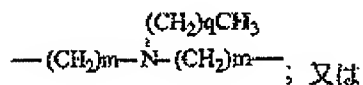
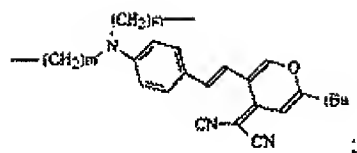
(X7はC、O、N又はS原子である)

【0051】

(13)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化17】



10

20

【0052】

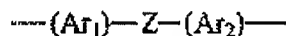
を構成する。

グループII；

Y<sub>5</sub>及びY<sub>6</sub>は、式(VIII)；

【0053】

【化18】



30

(VIII)

【0054】

(上記式中、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、炭素原子数6～60の置換型又は無置換型アリール基；又は炭素原子数4～60のヘテロアリールであり；

Zは、炭素原子数0～40の二価結合基であり、N、Si、O、Cl、F、Br又はS原子を含有することができる)の結合基Zによって結合された2つのアリール又はヘテロアリール基である。

40

【0055】

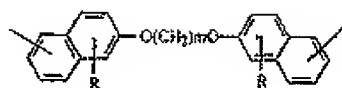
下記構造は式(VIII)の具体例；

【0056】

(14)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化19】

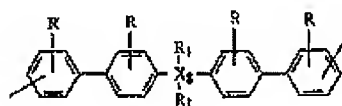


【0057】

(上記式中、Rは上記に定義された通りであり、2つ以上のこのような置換基を表すことができる)； 10

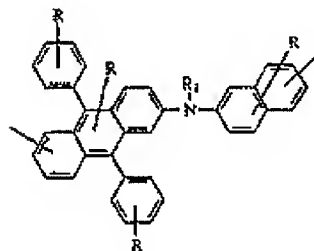
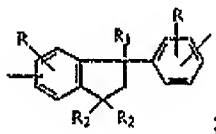
【0058】

【化20】



(X<sub>8</sub>はC又はSiである)

20



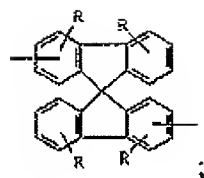
30

【0059】

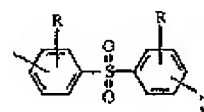
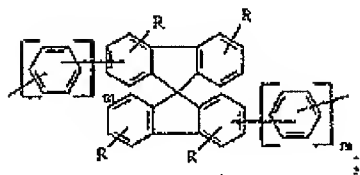
(15)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 2 1】



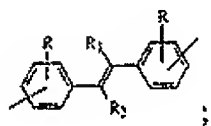
10



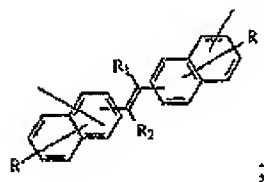
20

【 0 0 6 0】

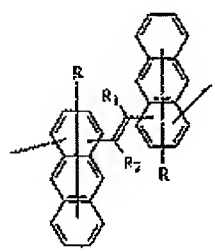
【化 2 2】



30



40



【 0 0 6 1】

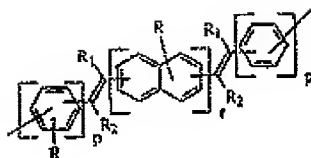
50



(16)

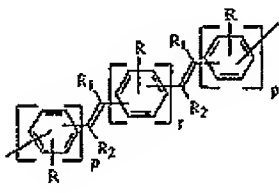
JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化23】

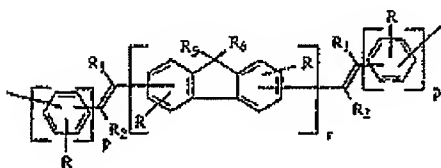


(pとrは1～4の整数である)

10



;



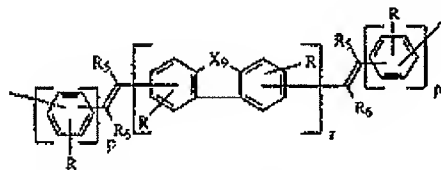
20

【0062】

( $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれが独立して水素、又は炭素原子数1～40のアルキル、アルケニル、アルキニル又はアルコキシ；炭素原子数6～60のアリール又は置換型アリール；又は炭素原子数4～60のヘテロアリール又は置換型ヘテロアリール；又はF、Cl又はBr；又はシアノ 30基；又はニトロ基である)；又は

【0063】

【化24】



40

(X<sub>9</sub>はOもしくはS原子、又はN-Rである)

【0064】

を構成する。

グループIII；

Y<sub>1</sub> 及び Y<sub>2</sub> は、式(IX)：

-Ar-

50

(17)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

(IX)

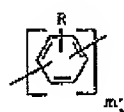
(上記式中、 $\text{Ar}^1$ は、炭素原子数6～60の置換型又は無置換型アリール基；又は炭素原子数4～60の置換型又は無置換型ヘテロアリール、1つ以上又は2つ以上のN, S又はO原子である)のアリール又はヘテロアリール基である。

【0065】

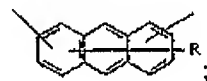
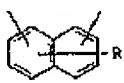
下記構造は式(IX)の具体例：

【0066】

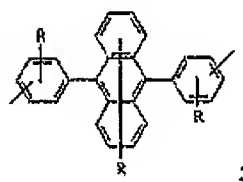
【化25】



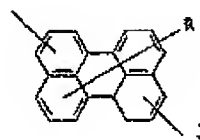
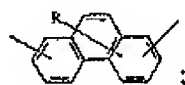
10



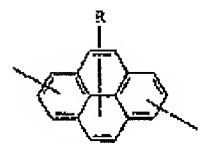
20



30



40

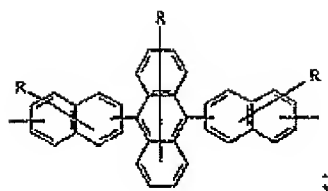


【0067】

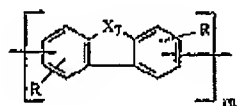
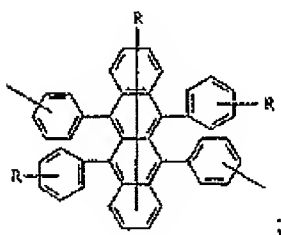
(18)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

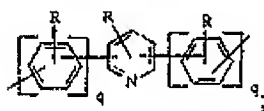
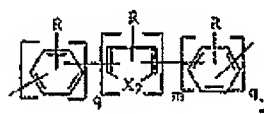
【化 2 6】



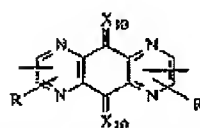
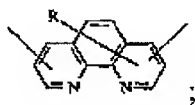
10



20



30



40

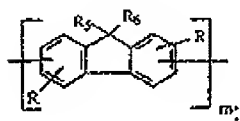
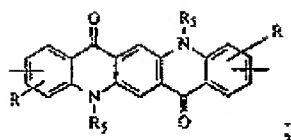
(X<sub>10</sub>はO原子又は2個のシアノ基である)

【 0 0 6 8】

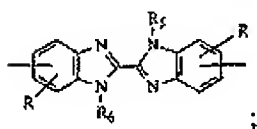
(19)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

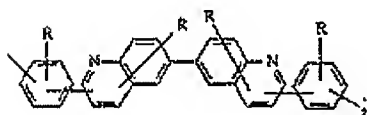
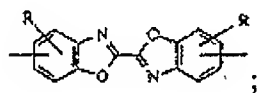
【化 27】



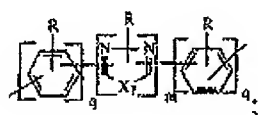
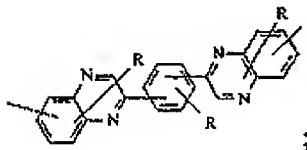
10



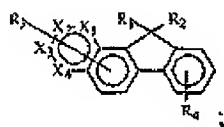
20



30



40

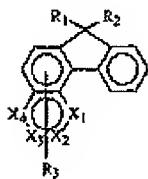
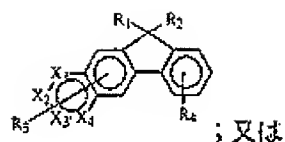


【0069】

(20)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化28】



10

【0070】

を構成する。

【0071】

Y<sub>1</sub>及びY<sub>2</sub>は上記基のうちの1つ、又は2つ以上の組み合わせであってよい。

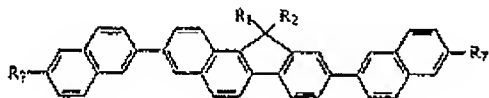
20

【0072】

下記構造は、本発明の要件を満たす好ましい化合物の具体例を構成する：

【0073】

【化29】



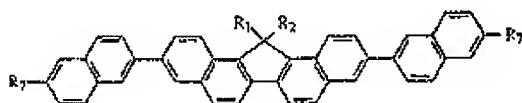
30

【0074】

化合物1 R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = n-ヘキシル、R<sub>3</sub> = H化合物2 R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = n-オクチル、R<sub>3</sub> = H化合物3 R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = 2-エチルヘキシル、R<sub>3</sub> = n-ヘキシル化合物4 R<sub>1</sub> = n-ヘキシル、R<sub>2</sub> = 2-エチルヘキシル、R<sub>3</sub> = H

【0075】

【化30】



40

【0076】

化合物5 R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = n-オクチル、R<sub>3</sub> = ヘキシル化合物6 R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = 2-エチルヘキシル、R<sub>3</sub> = H

50

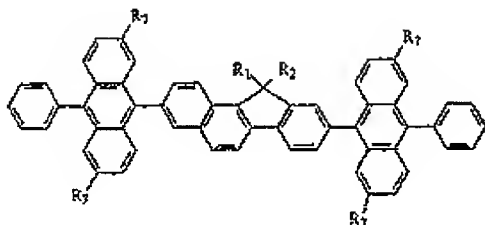
(21)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

化合物7  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = H$

【0077】

【化31】



10

【0078】

化合物8  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = t$ -ブチル

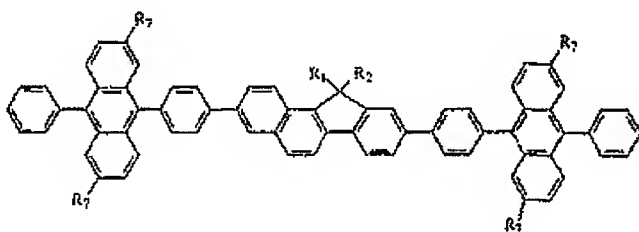
化合物9  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシル

化合物10  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシルオキシ

化合物11  $R_1 = R_2 = R_3 = 2$ -エチルヘキシル

【0079】

【化32】



20

30

【0080】

化合物12  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = t$ -ブチル

化合物13  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_3 = 2$ -エチルヘキシル

化合物14  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシルオキシ

化合物15  $R_1 = R_2 = R_3 = 2$ -エチルヘキシル

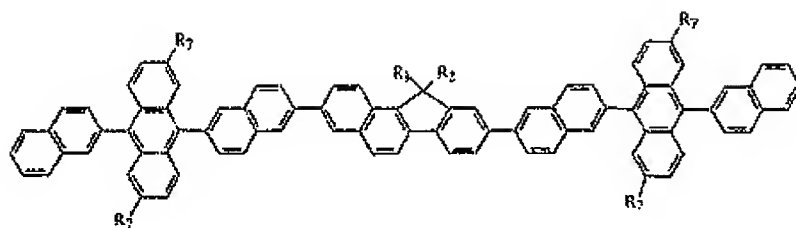
化合物16  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = H$

【0081】

(22)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 3 3】



10

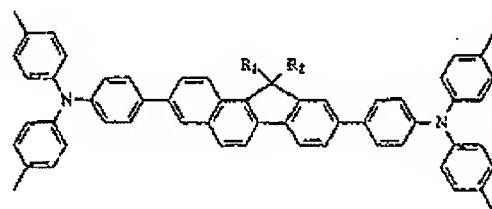
【 0 0 8 2】

化合物17  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_7 = t\text{-ブチル}$ 化合物18  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = R_7 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物19  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_7 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$ 化合物20  $R_1 = R_2 = R_7 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物21  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_7 = n\text{-オクチル}$ 

【 0 0 8 3】

【化 3 4】

20



30

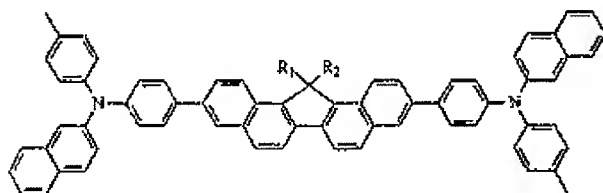
【 0 0 8 4】

化合物22  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物23  $R_1 = R_2 = R_7 = n\text{-ヘキシル}$ 化合物24  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物25  $R_1 = R_2 = \text{フェニル}$ 化合物26  $R_1 = R_2 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 

【 0 0 8 5】

【化 3 5】

40



50

(23)

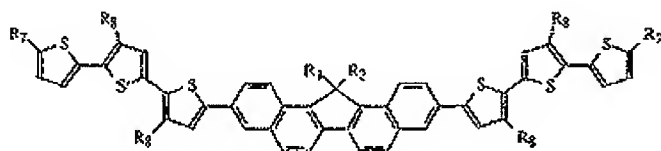
JP 2006-512395 A 2006.4.13

【0086】

化合物27  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物28  $R_1 = R_2 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 化合物29  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-オクチル}$ 

【0087】

【化36】



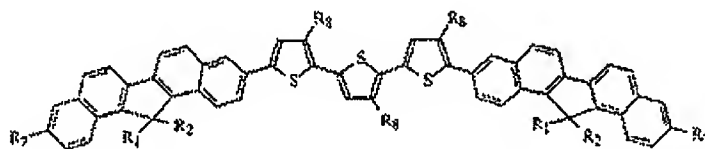
10

【0088】

化合物30  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物31  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = n\text{-ヘキシル}$ 化合物32  $R_1 = R_7 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_8 = H$ 

【0089】

【化37】



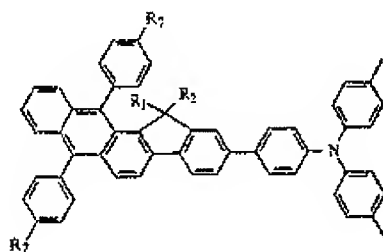
30

【0090】

化合物33  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物34  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = n\text{-ヘキシル}$ 化合物35  $R_1 = R_7 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_8 = H$ 化合物36  $R_1 = R_2 = R_7 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 、 $R_8 = n\text{-ヘキシル}$ 

【0091】

【化38】



40

50



(24)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

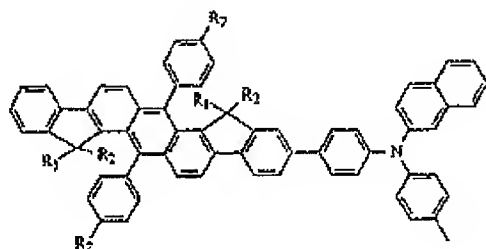
【0092】

化合物37  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = t$ -ブチル化合物38  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_3 = 2$ -エチルヘキシル化合物39  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシルオキシ化合物40  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル化合物41  $R_1 = H$ 、 $R_2 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_3 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル

【0093】

【化39】

10



20

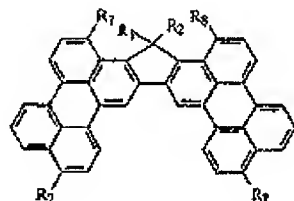
【0094】

化合物42  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_3 = 2$ -エチルヘキシル化合物43  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシルオキシ化合物44  $R_1 = H$ 、 $R_2 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_3 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル化合物44  $R_1 = H$ 、 $R_2 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシルオキシ

【0095】

【化40】

30



40

【0096】

化合物45  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = R_4 = 2$ -エチルヘキシル化合物46  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_4 =$  ジフェニルアミノ化合物47  $R_1 = H$ 、 $R_2 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_3 = R_4 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル化合物48  $R_1 = H$ 、 $R_2 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_4 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル

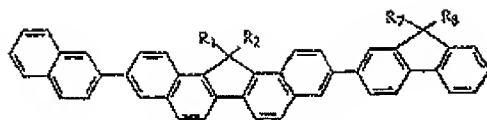
【0097】

50

(25)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 4 1】



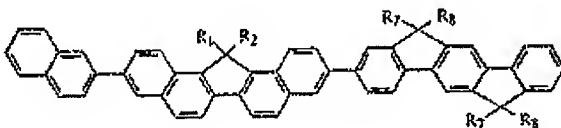
【 0 0 9 8】

10

化合物 49  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物 50  $R_1 = R_7 = 4\text{-}(\text{ビス}(4\text{-メチルフェニル})\text{アミノ})\text{フェニル}$ 、 $R_2 = R_8 = \text{H}$ 化合物 51  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 4\text{-}n\text{-デシルフェニル}$ 

【 0 0 9 9】

【化 4 2】



20

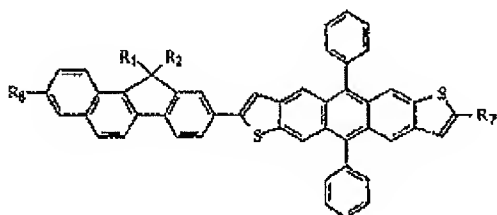
【 0 1 0 0】

化合物 52  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物 53  $R_1 = R_7 = 4\text{-}(\text{ビス}(4\text{-メチルフェニル})\text{アミノ})\text{フェニル}$ 、 $R_2 = R_8 = \text{H}$ 化合物 54  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 4\text{-}n\text{-デシルフェニル}$ 化合物 55  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = n\text{-オクタール}$ 

【 0 1 0 1】

【化 4 3】

30



40

【 0 1 0 2】

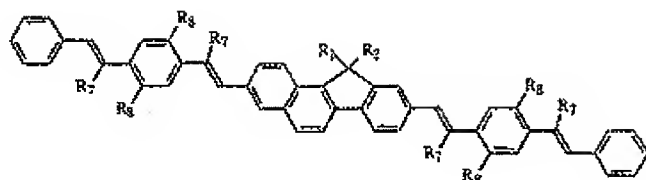
化合物 56  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物 57  $R_1 = R_2 = 4\text{-}(\text{ビス}(4\text{-メチルフェニル})\text{アミノ})\text{フェニル}$ 、 $R_7 = R_8 = \text{H}$ 化合物 58  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 4\text{-}n\text{-デシルフェニル}$ 

【 0 1 0 3】

(26)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 4 4】



10

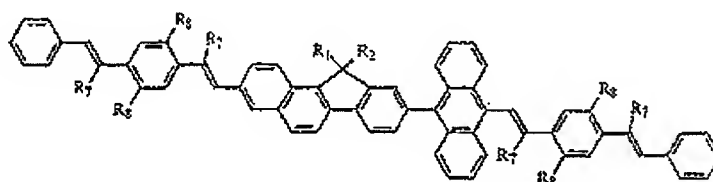
【0104】

化合物59  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = H$ 、 $R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物60  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = H$ 、 $R_8 = n$ -ヘキシルオキシ化合物61  $R_1 = R_2 = R_8 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_7 = CN$ 

【0105】

【化 4 5】

20



【0106】

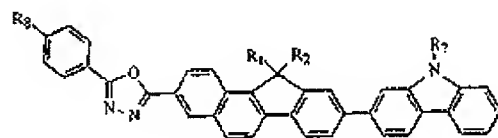
化合物62  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = H$ 、 $R_8 = 2$ -エチルヘキシル

30

化合物63  $R_1 = R_2 = R_8 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = H$ 化合物64  $R_1 = R_2 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_7 = CN$ 、 $R_8 = n$ -ヘキシルオキシ

【0107】

【化 4 6】



40

【0108】

化合物65  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_8 = t$ -ブチル化合物66  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = 4$ - $t$ -ブチルフェニル、 $R_8 = t$ -ブチル化合物67  $R_1 =$ ヘキシル、 $R_2 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_7 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_8 =$ フェニル

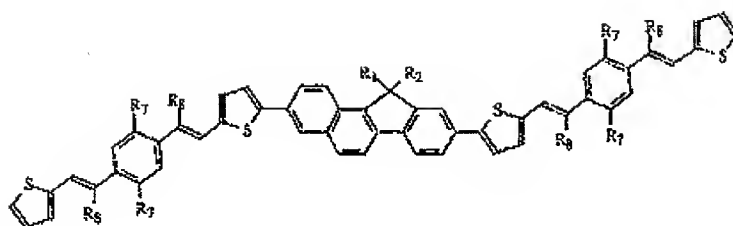
【0109】

50

(27)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 4 7】



10

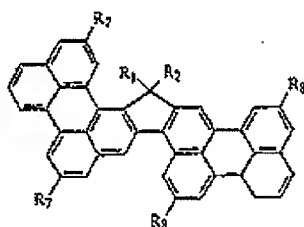
【0 1 1 0】

化合物68  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_8 = \text{CN}$ 化合物69  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = \text{フェニル}$ 、 $R_8 = \text{H}$ 化合物70  $R_1 = \text{ヘキシル}$ 、 $R_2 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_7 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_8 = \text{フェニル}$ 

【0 1 1 1】

【化 4 8】

20



30

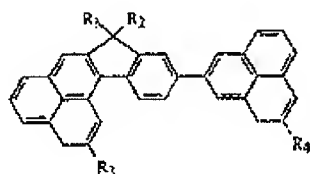
【0 1 1 2】

化合物71  $R_1 = R_7 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物72  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_7 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_8 = \text{ジフェニルアミノ}$ 化合物73  $R_1 = \text{H}$ 、 $R_2 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_7 = R_8 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル化合物74  $R_1 = \text{H}$ 、 $R_2 = R_8 = 4$ - $n$ -デシルフェニル、 $R_7 = 2$ -エチルヘキシルオキシ

【0 1 1 3】

【化 4 9】

40



50

(28)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

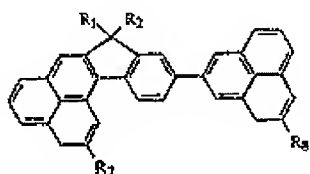
【0114】

化合物71  $R_1 = R_3 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_4 = 2$ -エチルヘキシル化合物72  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = R_4 = 2$ -エチルヘキシルオキシ化合物73  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_3 = R_4 = 4$ -(*t*-ブチルフェニル)化合物74  $R_1 = H$ 、 $R_2 = 4$ -*n*-デシルフェニル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_4 = 2$ -エチルヘキシル

【0115】

【化50】

10



20

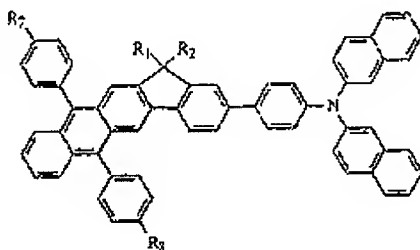
【0116】

化合物75  $R_1 = R_7 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物76  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物77  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = R_8 = H$ 化合物78  $R_1 = H$ 、 $R_2 = 4$ -*n*-デシルフェニル、 $R_7 = R_8 = 2$ -エチルヘキシルオキシ

【0117】

【化51】

30



40

【0118】

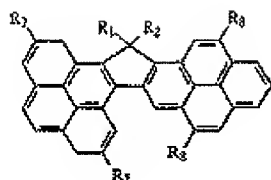
化合物79  $R_1 = R_7 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物80  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_7 = R_8 = 2$ -エチルヘキシルオキシ化合物81  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = R_8 = t$ -ブチル

【0119】

(29)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化52】



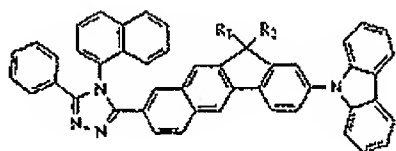
10

【0120】

化合物82  $R_1 = R_2 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-ブチル}$ 化合物83  $R_1 = \text{H}$ 、 $R_2 = 4\text{-オクチルフェニル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物84  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_7 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$ 、 $R_8 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 

【0121】

【化53】



20

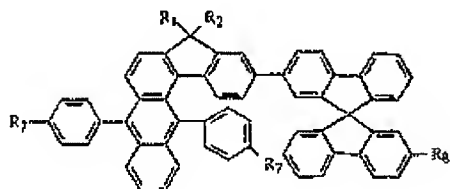
【0122】

化合物85  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物86  $R_1 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_2 = 4\text{-オクチルフェニル}$ 化合物87  $R_1 = R_2 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 

30

【0123】

【化54】



40

【0124】

化合物88  $R_1 = R_2 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 、 $R_7 = R_8 = n\text{-ヘキシル}$ 化合物89  $R_1 = \text{H}$ 、 $R_2 = 4\text{-オクチルフェニル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$ 化合物90  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_7 = 4\text{-オクチルフェニル}$ 、 $R_8 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 

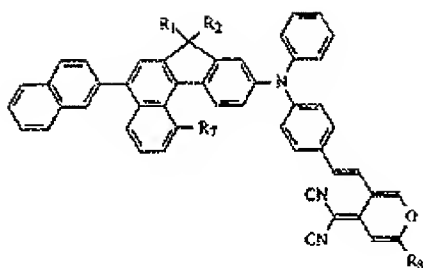
【0125】

50

(30)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化55】



10

【0126】

化合物91  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = \text{7-ブチル}$

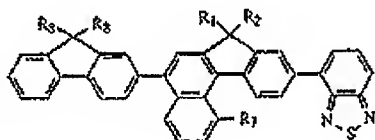
化合物92  $R_1 = H$ 、 $R_2 = 4$ -オクチルフェニル、 $R_7 = R_3 = 2$ -エチルヘキシル

化合物93  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_7 = 3,7$ -ジメチルオクチルオキシ、 $R_3 = n$ -ヘキシル

20

【0127】

【化56】



30

【0128】

化合物94  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = \text{フェニル}$

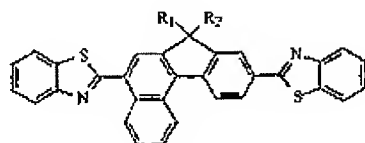
化合物95  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_7 = 3,7$ -ジメチルオクチルオキシ、 $R_3 = n$ -ヘキシル

化合物96  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_7 = 3,7$ -ジメチルオクチルオキシ、 $R_3 = n$ -ヘキシル

【0129】

【化57】

40



【0130】

50

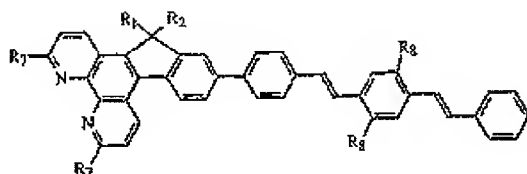
(31)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

化合物97  $R_1 = R_2 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 化合物98  $R_1 = \text{エチル} = R_2$ 

【0131】

【化58】



10

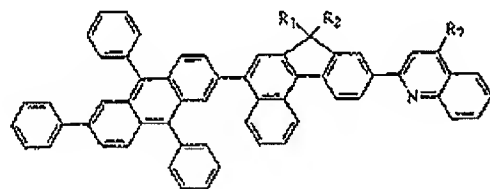
【0132】

化合物99  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物100  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = R_7 = 4\text{-オクチルフェニル}$ ,  $R_8 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$ 化合物101  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $R_7 = \text{t-ブチル}$ ,  $R_8 = \text{ジフェニルアミノ}$ 化合物102  $R_1 = R_2 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ ,  $R_7 = \text{H}$ ,  $R_8 = \text{フェニル}$ 

20

【0133】

【化59】



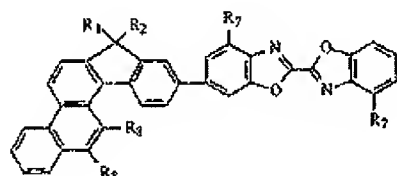
30

【0134】

化合物103  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $R_7 = R_8 = \text{ジメチルアミノ}$ 化合物104  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_2 = 4\text{-オクチルフェニル}$ ,  $R_7 = \text{t-ブチル}$ 化合物105  $R_1 = R_2 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ ,  $R_7 = \text{H}$ 

【0135】

【化60】



40

【0136】

化合物106  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $R_7 = R_8 = \text{フェニル}$ 

50



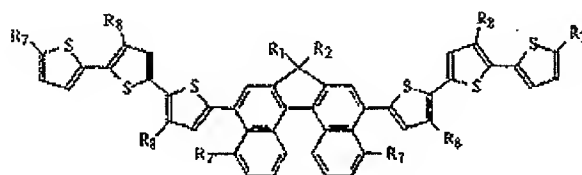
(32)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

化合物107  $R_2 = H$ ,  $R_2 = R_7 = 4$ -オクチルフェニル、 $R_8 = 2$ -エチルヘキシルオキシ化合物108  $R_1 = R_2 = n$ -オクチル、 $R_7 =$ ジフェニルアミノ、 $R_8 = t$ -ブチル化合物109  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = t$ -ブチル、 $R_8$   
= フェニル

【0137】

【化61】



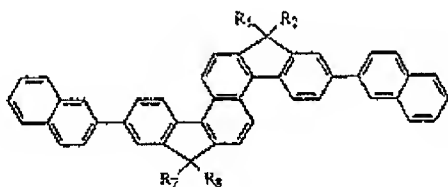
10

【0138】

化合物110  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物111  $R_1 = R_2 = R_8 = n$ -ヘキシル、 $R_7 =$ フェニル化合物112  $R_1 = R_7 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 4$ -(ジフェニルアミノ)フェニル、 $R_8 = 2$ -エチルヘキシル 20化合物113  $R_1 = H$ ,  $R_2 = 4$ -デシルフェニル、 $R_7 = n$ -ヘキシル、 $R_8 = 3,7$ -ジメチルオクチル

【0139】

【化62】



30

【0140】

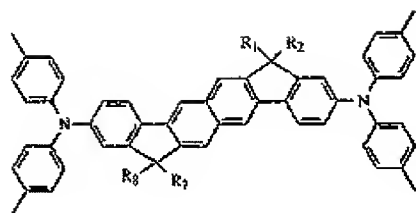
化合物114  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_7 = R_8 =$ フェニル化合物115  $R_1 = R_7 = H$ ,  $R_2 = R_8 = 4$ -オクチルフェニル化合物116  $R_1 = R_7 = n$ -オクチル、 $R_2 = 4$ -(ジフェニルアミノ)フェニル、 $R_8 = 2$ -エチルヘキシル 40化合物117  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_7 = n$ -デシル、 $R_8 = 3,7$ -ジメチルオクチル

【0141】

(33)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 6 3】



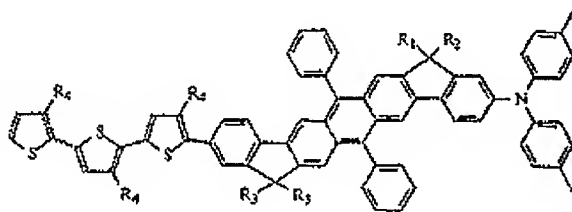
19

【 0 1 4 2】

化合物118  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物119  $R_1 = R_3 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = R_4 = 4\text{-オクチルフェニル}$ 化合物120  $R_1 = R_3 = n\text{-オクチル}$ 、 $R_2 = 4\text{-}(\text{ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 、 $R_4 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 

【 0 1 4 3】

【化 6 4】



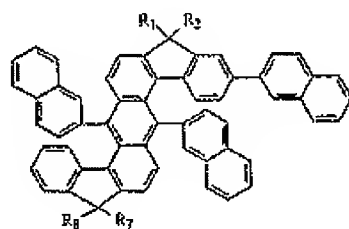
20

【 0 1 4 4】

化合物121  $R_1 = R_2 = R_3 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_4 = 4\text{-ヘキシルフェニル}$ 化合物122  $R_1 = \text{H}$ 、 $R_2 = R_3 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_4 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物123  $R_1 = R_3 = 4\text{-}(\text{ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 、 $R_2 = n\text{-オクチル}$ 、 $R_4 = n\text{-ヘキシル}$ 化合物124  $R_1 = R_2 = 4\text{-}(\text{ビス}(4\text{-メチルフェニル})\text{アミノ})\text{フェニル}$ 、 $R_3 = n\text{-デシル}$ 、 $R_4 = \text{H}$ 

【 0 1 4 5】

【化 6 5】



40

【 0 1 4 6】

50

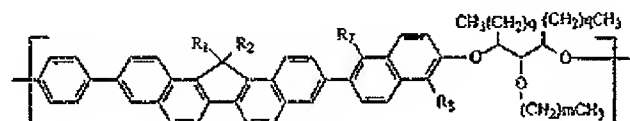
(34)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

化合物125  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物126  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = R_7 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ ,  $R_8 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 化合物127  $R_1 = R_7 = 4\text{-}(\text{ビス}(4\text{-メチルフェニル})\text{アミノ})\text{フェニル}$ ,  $R_2 = R_8 = n\text{-デシル}$ 

【0147】

【化66】



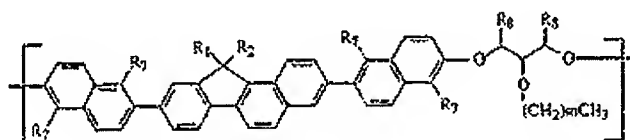
10

【0148】

化合物128  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $m = 10$ ,  $q = 6$ 化合物129  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = 4\text{-デシルフェニル}$ ,  $R_7 = R_8 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ ,  $m = 2$ ,  $q = 5$ 化合物130  $R_1 = R_7 = 4\text{-}(\text{ビス}(4\text{-メチルフェニル})\text{アミノ})\text{フェニル}$ ,  $R_2 = R_8 = n\text{-デシル}$ ,  $m = q = 1$  20

【0149】

【化67】



30

【0150】

化合物131  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $R_7 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ ,  $R_8 = \text{エチル}$ ,  $m = 1$ 化合物132  $R_1 = R_2 = 4\text{-デシルフェニル}$ ,  $R_7 = \text{H}$ ,  $R_8 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $m = 1$ 化合物133  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = R_8 = \text{H}$ ,  $m = 11$ 化合物134  $R_1 = R_2 = 4\text{-}(\text{ビス}(4\text{-メチルフェニル})\text{アミノ})\text{フェニル}$ ,  $R_3 = \text{ジフェニルアミノ}$ ,  $R_4 = \text{H}$ ,  $m = 17$ 

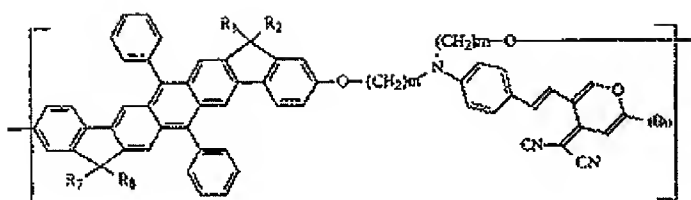
【0151】

40

(35)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 6 8】



10

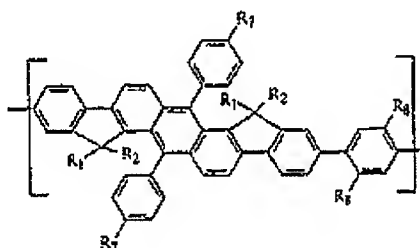
【0 1 5 2】

化合物135  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $m = 3$ 化合物136  $R_1 = H$ 、 $R_2 = R_7 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_6 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 、 $m = 2$ 化合物137  $R_1 = R_7 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 、 $R_2 = R_8 = n\text{-デシル}$ 、 $m = 3$ 

【0 1 5 3】

【化 6 9】

20



30

【0 1 5 4】

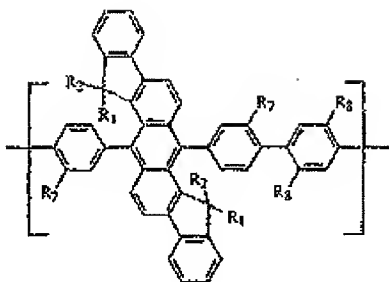
化合物137  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物138  $R_1 = H$ 、 $R_2 = R_7 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_6 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 化合物139  $R_1 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 、 $R_2 = n\text{-デシル}$ 、 $R_7 = t\text{-ブチル}$ 、 $R_8 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ 

【0 1 5 5】

(36)

JP 2006-512395 A 2005.4.13

【化70】



10

【0156】

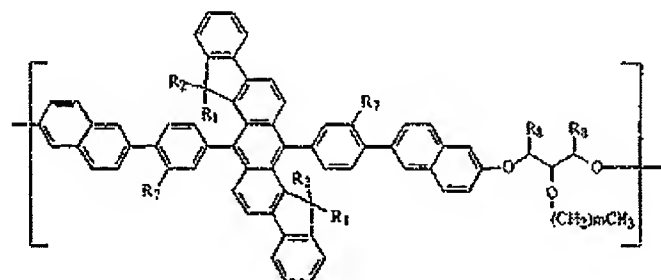
化合物140  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物141  $R_1 = H$ ,  $R_2 = R_3 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル化合物142  $R_1 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_2 = n$ -デシル、 $R_3 = t$ -ブチル、 $R_8 = n$ -ヘキシルオキシ

20

化合物143  $R_1 = 4$ -( $N$ -カルバゾール)フェニル、 $R_2 = n$ -デシル、 $R_3 = 2$ -エチルヘキシルオキシ、 $R_8 = n$ -ヘキシル化合物144  $R_1 = 4$ -( $n$ -デシル)フェニル、 $R_2 = R_3 = R_8 = H$ 

【0157】

【化71】



30

【0158】

化合物145  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_3 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_8 =$ エチル、 $m = 1$ 

0

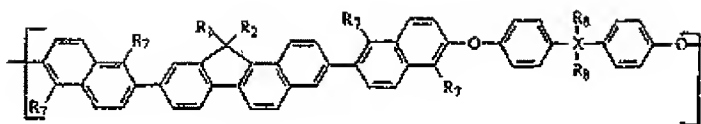
化合物146  $R_1 = R_2 = 4$ -デシルフェニル、 $R_3 = H$ ,  $R_8 = n$ -ヘキシル、 $m = 1$ 化合物147  $R_1 = R_3 = R_8 = H$ ,  $R_2 = 4$ -デシルフェニル、 $m = 11$ 化合物148  $R_1 = R_2 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_3 =$ ジフェニルアミノ、 $R_8 = H$ ,  $m = 17$ 

【0159】

(37)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 7 2】



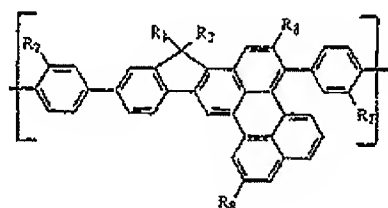
10

【0 1 6 0】

化合物149  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_3 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ 、 $R_4 = \text{エチル}$ 、 $X = C$ 化合物150  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_3 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_4 = CF_3$ 、 $X = C$ 化合物151  $R_1 = R_3 = 4\text{-デシルフェニル}$ 、 $R_2 = H$ 、 $R_4 = n\text{-ブチル}$ 、 $X = Si$ 化合物152  $R_1 = H$ 、 $R_2 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 、 $R_3 = \text{ジフェニルアミノ}$ 、 $R_4 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $X = Si$ 

【0 1 6 1】

【化 7 3】



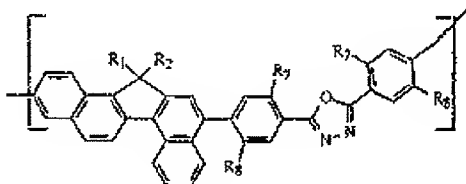
20

【0 1 6 2】

化合物153  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_3 = R_4 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物154  $R_1 = H$ 、 $R_2 = R_3 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_4 = (4\text{-ジフェニルアミノ)フェニル}$ 化合物155  $R_1 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 、 $R_2 = n\text{-デシル}$ 、 $R_3 = t\text{-ブチル}$ 、 $R_4 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ 化合物156  $R_1 = 4\text{-(N-カルバゾール)フェニル}$ 、 $R_2 = n\text{-デシル}$ 、 $R_3 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$ 、 $R_4 = n\text{-ヘキシル}$ 

【0 1 6 3】

【化 7 4】



40

【0 1 6 4】

50

(38)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

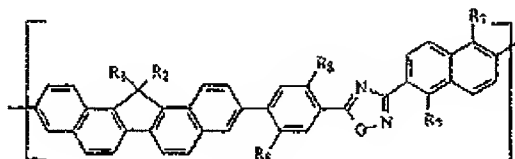
化合物157  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = 2$ -エチルヘキシルオキシ

化合物158  $R_1 = H$ 、 $R_2 = R_7 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル

化合物159  $R_1 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_2 = n$ -デシル、 $R_7 = t$ -ブチル、 $R_8 = n$ -ヘキシルオキシ

【0165】

【化75】



10

【0166】

化合物160  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = 2$ -エチルヘキシルオキシ

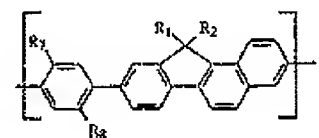
化合物161  $R_1 = H$ 、 $R_2 = R_7 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル

20

化合物162  $R_1 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_2 = n$ -デシル、 $R_7 = t$ -ブチル、 $R_8 = n$ -ヘキシルオキシ

【0167】

【化76】



30

【0168】

化合物163  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = 2$ -エチルヘキシルオキシ

化合物164  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_7 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル

化合物165  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = H$

化合物166  $R_1 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_2 = n$ -デシル、 $R_7 = t$ -ブチル、 $R_8 = n$ -ヘキシルオキシ

40

化合物167  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = n$ -オクチル

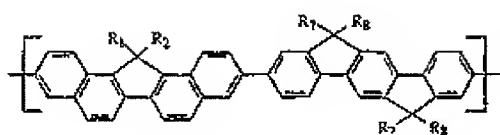
化合物168  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = n$ -ヘキシルオキシ

【0169】

(39)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 7 7】



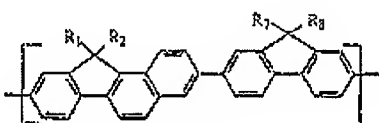
【0 1 7 0】

10

化合物169  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物170  $R_1 = H$ ,  $R_2 = R_7 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル化合物171  $R_1 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_2 = n$ -デシル、 $R_7 = R_8 = n$ -ヘキシル

【0 1 7 1】

【化 7 8】



20

【0 1 7 2】

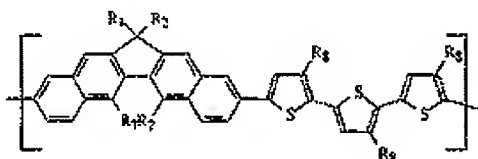
化合物172  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = 4$ -オクチルフェニル化合物173  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_7 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル

30

化合物174  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = n$ -ヘキシル化合物175  $R_1 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_2 = n$ -デシル、 $R_7 = R_8 = n$ -オクチル

【0 1 7 3】

【化 7 9】



40

【0 1 7 4】

化合物176  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物177  $R_1 = R_7 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル化合物178  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = n$ -ヘキシル化合物179  $R_1 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_2 = n$ -デシル、 $R_7 = n$ -ヘキシル

50



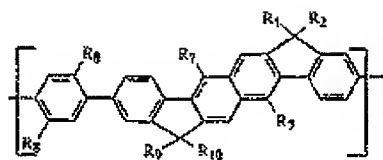
(40)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

チル、 $R_8 = n$ -ヘキシル

【0175】

【化80】



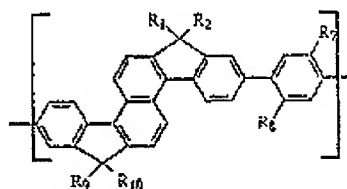
10

【0176】

化合物180  $R_1 = R_2 = R_3 = R_{10} = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = n$ -エチルヘキシルオキシ化合物181  $R_1 = R_9 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_7 = R_{10} = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル化合物182  $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = n$ -ヘキシル、 $R_7 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_8 = H$ 化合物183  $R_1 = R_9 = 4$ -(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル、 $R_2 = R_{10} = n$ -デシル、 $R_7 = t$ -ブチル、 $R_8 = n$ -ヘキシルオキシ化合物184  $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = n$ -ヘキシル、 $R_7 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_8 = n$ -オクチル化合物185  $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = n$ -ヘキシルオキシ

【0177】

【化81】



30

【0178】

化合物186  $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = n$ -ヘキシル、 $R_7 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_8 = H$ 化合物187  $R_1 = R_2 = R_9 = R_{10} = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル化合物188  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = n$ -ヘキシル化合物189  $R_1 = R_9 = 4$ -デシルフェニル、 $R_2 = R_{10} = H$ 、 $R_7 = R_8 = n$ -ヘキシルオキシ

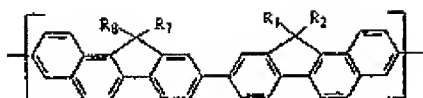
【0179】

40

(41)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 8 2】



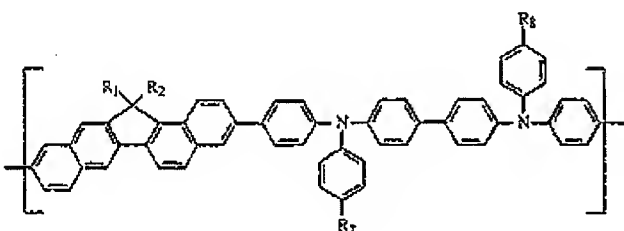
【0180】

10

化合物190  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = n\text{-ヘキシル}$ 化合物191  $R_1 = H$ ,  $R_2 = R_7 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ ,  $R_8 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 化合物192  $R_1 = 4\text{-}(\text{ビス}(4\text{-メチルフェニル})\text{アミノ})\text{フェニル}$ ,  $R_2 = n\text{-デシル}$ ,  $R_7 = R_8 = n\text{-ヘキシル}$ 

【0181】

【化 8 3】



20

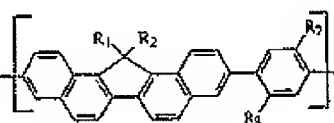
【0182】

30

化合物193  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = R_8 = n\text{-ブチル}$ 化合物194  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $R_7 = R_8 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 化合物195  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = n\text{-ヘキシル}$ 化合物196  $R_1 = 4\text{-デシルフェニル}$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_7 = R_8 = CF_3$ 

【0183】

【化 8 4】



40

【0184】

化合物197  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$ 化合物198  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = R_8 = H$ 化合物199  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = R_8 = H$ 化合物200  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_2 = R_7 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ ,  $R_8 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 

50

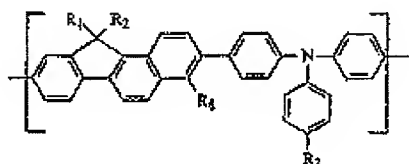
(42)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

化合物201  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ 化合物202  $R_1 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 、 $R_2 = n\text{-デシル}$ 、 $R_7 = t\text{-ブチル}$ 、 $R_8 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ 

【0185】

【化85】



10

【0186】

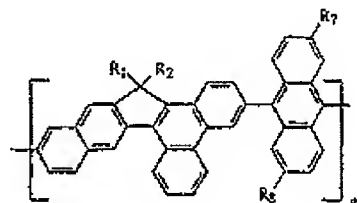
化合物203  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物204  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = H$ 化合物205  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = R_8 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_7 = (4\text{-ジフェニルアミノ)フェニル}$ 

20

化合物206  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = t\text{-ブチル}$ 、 $R_8 = H$ 化合物207  $R_1 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 、 $R_2 = n\text{-デシル}$ 、 $R_7 = n\text{-ブチル}$ 、 $R_8 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ 

【0187】

【化86】



30

【0188】

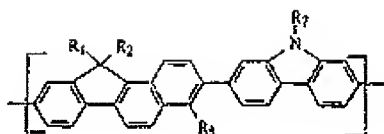
化合物208  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$ 化合物209  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = n\text{-ブチル}$ 化合物210  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = (4\text{-ジフェニルアミノ)フェニル}$ 、 $R_7 = H$ 、 $R_8 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 化合物211  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 4\text{-(ビス(4-メチルフェニル)アミノ)フェニル}$ 

【0189】

(43)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 8 7】



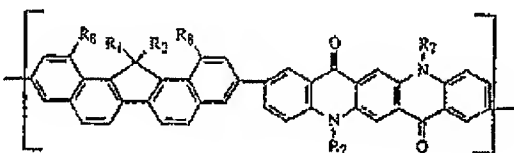
【0 1 9 0】

10

化合物212  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物213  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = 4\text{-t-ブチルフェニル}$ 、 $R_8 = \text{H}$ 化合物214  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = R_8 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_7 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 化合物215  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_8 = \text{H}$ 

【0 1 9 1】

【化 8 8】



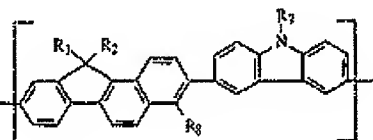
20

【0 1 9 2】

化合物216  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物217  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = 4\text{-t-ブチルフェニル}$ 、 $R_8 = \text{H}$ 化合物218  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_7 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 、 $R_8 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ 

【0 1 9 3】

【化 8 9】



40

【0 1 9 4】

化合物219  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物220  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = 4\text{-t-ブチルフェニル}$ 、 $R_8 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ 化合物218  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_8 = \text{H}$ 

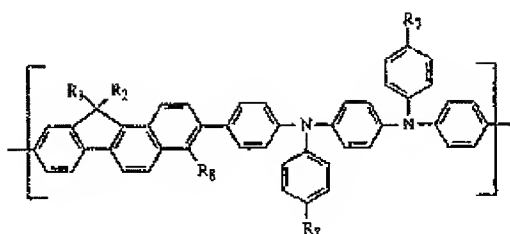
【0 1 9 5】

50

(44)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化90】



10

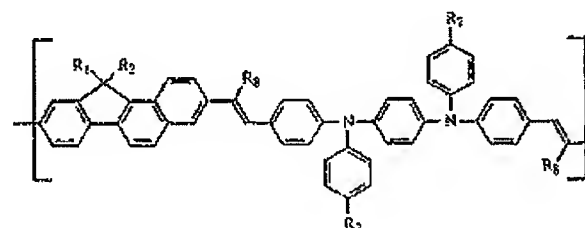
【0196】

化合物222  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = n$ -ブチル化合物223  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_7 = R_8 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル化合物224  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = n$ -ヘキシル化合物225  $R_1 = 4$ -デシルフェニル、 $R_2 = H$ 、 $R_7 = R_8 = CF_3$ 

【0197】

【化91】

20



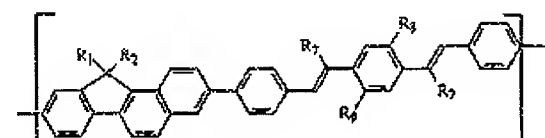
30

【0198】

化合物226  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = n$ -ブチル、 $R_8 = H$ 化合物227  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_7 = 4$ -*t*-ブチルフェニル、 $R_8 = CN$ 化合物228  $R_1 = 4$ -デシルフェニル、 $R_2 = H$ 、 $R_7 = CF_3$ 、 $R_8 =$ フェニル

【0199】

【化92】



40

【0200】

化合物229  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 =$ フェニル、 $R_8 = R_9 = 2$ -エチルヘキシル化合物230  $R_1 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = H$ 、 $R_9 = 4$ -*t*-ブチルフェニル

50

(45)

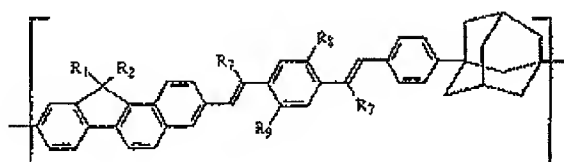
JP 2006-512395 A 2006.4.13

化合物231  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = H$ 、 $R_8 =$  メトキシ、 $R_9 = 3,7$ -ジメチルオクチルオキシ

化合物232  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_8 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_7 = H$ 、 $R_9 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル

【0201】

【化93】



10

【0202】

化合物233  $R_1 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = CN$ 、 $R_8 = R_9 = 4$ -*t*-ブチルフェニル

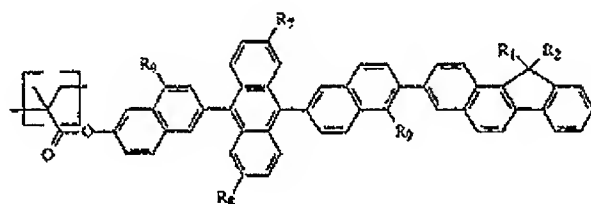
化合物234  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = H$ 、 $R_9 = 2$ -エチルヘキシル

20

化合物235  $R_1 = 4$ -デシルフェニル、 $R_2 = R_8 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_7 = H$ 、 $R_9 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル

【0203】

【化94】



30

【0204】

化合物236  $R_1 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = CN$ 、 $R_8 = R_9 = 4$ -*t*-ブチルフェニル

化合物237  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = H$ 、 $R_9 = 2$ -エチルヘキシル

化合物238  $R_1 = 4$ -デシルフェニル、 $R_2 = R_8 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_7 = H$ 、 $R_9 = (4$ -ジフェニルアミノ)フェニル

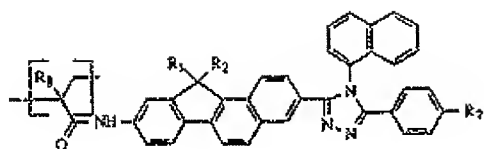
40

【0205】

(45)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化95】



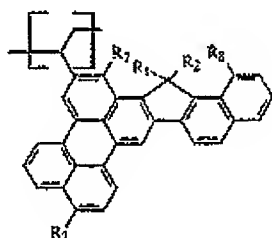
10

【0206】

化合物239  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = t\text{-ブチル}$ 、 $R_8 = H$ 化合物240  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = \text{フェニル}$ 、 $R_8 = CN$ 化合物241  $R_1 = 4\text{-デシルフェニル}$ 、 $R_2 = R_7 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_8 = \text{メチル}$ 

【0207】

【化96】



20

【0208】

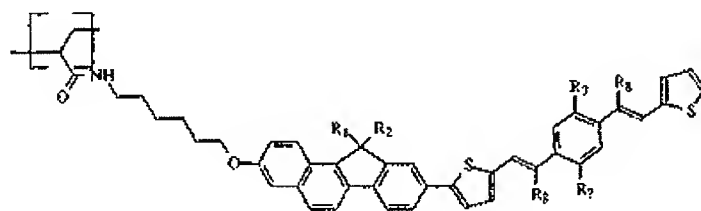
化合物242  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 

30

化合物243  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = 4\text{-デシルフェニル}$ 、 $R_8 = 2\text{-エチルヘキシルオキシ}$ 化合物244  $R_1 = (4\text{-ジアミノフェニル})\text{フェニル}$ 、 $R_2 = R_7 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_8 = H$ 

【0209】

【化97】



40

【0210】

化合物245  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = t\text{-ブチル}$ 、 $R_8 = H$ 化合物246  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = n\text{-オクチルオキシ}$ 、 $R_8 = CN$ 

50

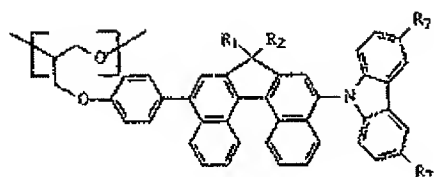
(47)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

化合物247  $R_1 = 4\text{-デシルフェニル}$ ,  $R_2 = R_7 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ ,  $R_6 = \text{CN}$

【0211】

【化98】



10

【0212】

化合物248  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = t\text{-ブチル}$

化合物249  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = \text{フェニル}$

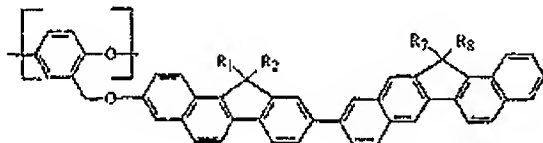
化合物250  $R_1 = 4\text{-デシルフェニル}$ ,  $R_2 = n\text{-オクチル}$ ,  $R_7 = \text{CN}$

化合物251  $R_1 = 4\text{-(ジフェニルアミノ)フェニル}$ ,  $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = n\text{-ヘキシルオキシ}$

【0213】

【化99】

20



30

【0214】

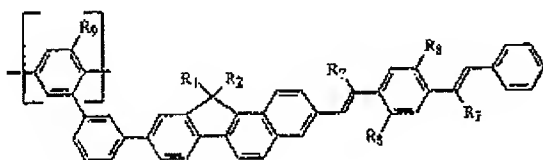
化合物252  $R_1 = R_2 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $R_7 = R_6 = 4\text{-t-ブチルフェニル}$

化合物253  $R_1 = R_2 = R_7 = R_6 = n\text{-オクチル}$

化合物254  $R_1 = R_7 = 4\text{-デシルフェニル}$ ,  $R_2 = R_6 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$

【0215】

【化100】



40

【0216】

化合物255  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ ,  $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = \text{CN}$ ,  $R_6 = R_5 = 4\text{-t-ブチルフェニル}$

化合物256  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ ,  $R_7 = \text{H}$ ,  $R_6 = n\text{-ヘキシルオキシ}$ ,  $R_5 = 2\text{-エチルヘ}$

50



(48)

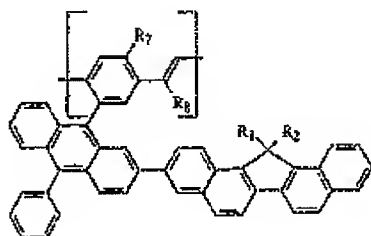
JP 2006-512395 A 2006.4.13

キシル

化合物257  $R_1 = 4\text{-デシルフェニル}$ 、 $R_2 = R_3 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_7 = \text{H}$ 、 $R_8 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$

【0217】

【化101】



10

【0218】

化合物258  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_8 = \text{H}$

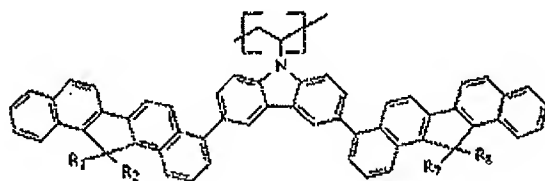
化合物259  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = n\text{-オクチルオキシ}$ 、 $R_8 = \text{CN}$

化合物260  $R_1 = R_7 = 4\text{-デシルフェニル}$ 、 $R_2 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_8 = \text{CN}$

20

【0219】

【化102】



30

【0220】

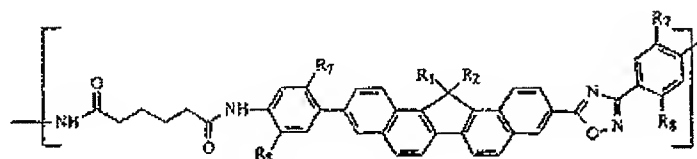
化合物261  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$

化合物262  $R_1 = R_7 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = R_8 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$

化合物263  $R_1 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = (4\text{-ジフェニルアミノ})\text{フェニル}$ 、 $R_7 = \text{H}$ 、 $R_8 = 4\text{-デシルフェニル}$

【0221】

【化103】



40

【0222】

化合物264  $R_1 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、 $R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = t\text{-ブチル}$ 、 $R_8 = n\text{-ブチル}$

50

(49)

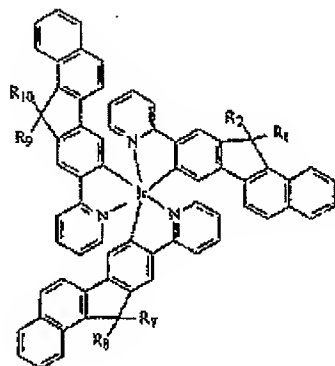
JP 2006-512395 A 2006.4.13

オキシ

化合物265  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = \text{フェニル}$ 、 $R_8 = \text{H}$ 化合物266  $R_1 = 4\text{-デシルフェニル}$ 、 $R_2 = R_7 = 3,7\text{-ジメチルオクチル}$ 、 $R_8 = \text{メトキシ}$ 

【0223】

【化104】



10

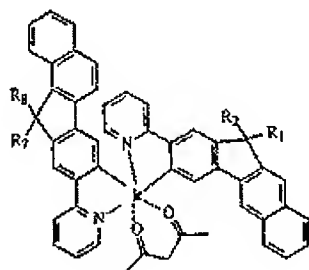
20

【0224】

化合物267  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10} = 2\text{-エチルヘキシル}$ 化合物268  $R_1 = R_7 = R_9 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_2 = R_8 = R_{10} = 4\text{-tert-ブチルフェニル}$ 

【0225】

【化105】



30

【0226】

化合物269  $R_1 = R_2 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_7 = R_8 = 2\text{-エチルヘキシル}$ 、化合物270  $R_1 = R_7 = \text{H}$ 、 $R_2 = R_9 = 4\text{-tert-ブチルフェニル}$ 化合物271  $R_1 = 4\text{-(ジフェニルアミノ)フェニル}$ 、 $R_2 = R_7 = n\text{-ヘキシル}$ 、 $R_8 = 4\text{-tert-ブチルフェニル}$ 

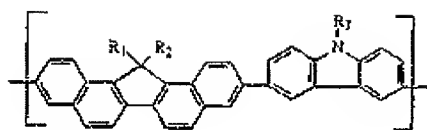
【0227】

40

(50)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化106】



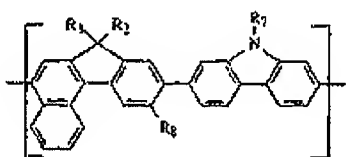
10

【0228】

化合物272  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = 2$ -エチルヘキシル、化合物273  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_7 = 2$ -エチルヘキシル、化合物274  $R_1 = R_2 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_7 = 4$ -*t*-ブチルフェニル

【0229】

【化107】



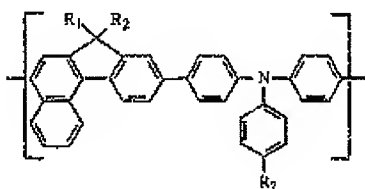
20

【0230】

化合物275  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = 2$ -エチルヘキシル化合物276  $R_1 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = 4$ -*t*-ブチルフェニル、 $R_8 = H$ 化合物277  $R_1 = n$ -ヘキシル、 $R_2 = R_8 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_7 = (4$ -ジフェニルア 30  
ミノ)フェニル、化合物278  $R_1 =$  フェニル、 $R_2 = 4$ -デシルフェニル、 $R_7 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_8 = H$ 

【0231】

【化108】



40

【0232】

化合物279  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = R_8 = n$ -ブチル化合物280  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_7 = t$ -ブチル、 $R_8 = H$ 化合物281  $R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = n$ -ヘキシル化合物282  $R_1 = 4$ -デシルフェニル、 $R_2 =$  フェニル、 $R_7 = t$ -ブチル、 $R_8 = H$ 

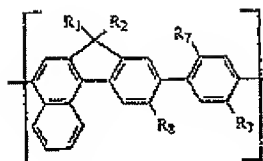
【0233】

50

(51)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化109】



10

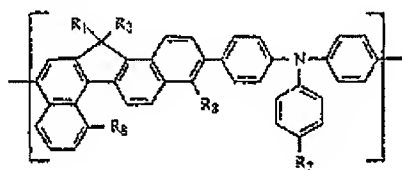
【0234】

化合物283  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = R_4 = n$ -ブチル化合物284  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = n$ -ヘキシルオキシ、 $R_4 = H$ 化合物285  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = n$ -ヘキシル化合物286  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = n$ -オクチル、 $R_4 = H$ 化合物287  $R_1 = 4$ -デシルフェニル、 $R_2 =$ フェニル、 $R_3 = t$ -ブチル、 $R_4 = H$ 

【0235】

【化110】

20



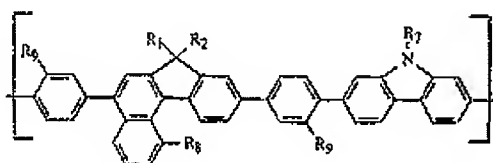
【0236】

化合物288  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = R_4 = n$ -ブチル化合物289  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = t$ -ブチル、 $R_4 = H$ 化合物290  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = n$ -ヘキシル化合物291  $R_1 = 4$ -デシルフェニル、 $R_2 =$ フェニル、 $R_3 = t$ -ブチル、 $R_4 = H$ 

【0237】

【化111】

30



40

【0238】

化合物292  $R_1 = R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = R_4 = R_5 = 2$ -エチルヘキシル化合物293  $R_1 = 2$ -エチルヘキシル、 $R_2 = n$ -ヘキシル、 $R_3 = 4$ - $t$ -ブチルフェニル、 $R_4 = R_5 = H$ 化合物294  $R_1 = R_2 = R_3 = 3,7$ -ジメチルオクチル、 $R_4 = R_5 = (4$ -ジフェニルアミノ)フ 50

(52)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

エニル

化合物295  $R_1$  =フェニル、 $R_2$  = 4-デシルフェニル、 $R_3$  = 2-エチルヘキシル、 $R_4$  = H、 $R_5$  = ジ(4-メチルフェニル)アミノ

具体的な分子構造は、上記構造のうちのいずれかの組み合わせであってよい。

【0239】

複合フルオレン構造(I)、(II)又は(III)を含む有機化合物は、周知の方法を用いて合成することができる。ポリマーに関しては、本発明において用いられる、結果として得られるポリマーの重合法、及び分子量は具体的に制限される必要はない。ポリマーの分子量は1000以上、好ましくは2000以上である。ポリマーは、縮重合、例えばPd触媒型スズキ・カップリング、シュティレ・カップリング又はヘック・カップリング、又はNi触媒型ヤマモト・カップリングを含むカップリング反応によって、又は、塩基の存在においてジ-酸塩化物とジ-アミン、ジ-アルコール又はジ-フェノールとを縮合反応させることによって、又はその他の縮合法、例えばウィッティヒ反応、又はホーナー・エモンズ反応、クネーフェナーゲル反応、又はハロゲン化ジベンジルの脱ハロゲン化によって、又はビニル化合物のラジカル重合、又は環状化合物の開環重合、又は開環メタセシス重合によって調製することができる。好ましくは、ポリマーはスズキ・カップリング反応によって調製される。

【0240】

スズキ・カップリング反応は、芳香族ボロン酸誘導体と芳香族ハロゲン化物とのカップリングに関して、Suzuki他によって初めて報告された(Suzuki, A.他 *Synthetic Comm.* 1981, 11(7), 513)。それ以来、この反応は、種々の用途のためのポリマーの調製のために幅広く使用されている(Range, M他、*Macromolecules* 1997, 30, 7686)。この反応は、パラジウム系触媒、例えばPd(II)又はPd(0)の状態における可溶性Pd化合物と、塩基、例えば水性無機アルカリ性炭酸塩又は重炭酸塩と、反応体及び/又は生成物のための溶剤を使用することを伴う。好ましいPd触媒は、第3ホスフィン配位子を有するPd(0)錯体、例えばPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、又はPd(II)塩、例えばPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>又はPd(OAc)<sub>2</sub>であり、反応体の官能基に基づいて、0.01~10モル%の範囲で使用される。極性溶剤、例えばTHF、及び非極性溶剤、例えばトルエンを使用することができるが、しかし非極性溶剤は反応を遅くすると考えられている。芳香族ハロゲン化物と芳香族ホウ素誘導体とのスズキ・カップリングからELデバイスのための共役ポリマーを調製するための改質プロセスが報告された(Inbasekaran, M他、米国特許第5,777,070号(1998)明細書; Towns, C. R.他、国際公開第00/53656号(2000)パンフレット)。スズキ・カップリング反応の変形は、芳香族ハロゲン化物の代わりに、芳香族トリフルオロメタンスルホネート(トリフラート)を使用する(Ritter, K. *Synthesis*, 1993, 735)。芳香族トリフラートは、相応のフェノール誘導体から容易に調製される。芳香族トリフラートを使用する利点は、フェノール誘導体が容易に入手可能であり、複雑な合成中に保護/脱保護できることである。例えば芳香族ハロゲン化物は通常は、種々のカップリング条件下で反応することにより、不所望の副産物を生成し、そして合成スキームをより著しく複雑にしてしまう。しかし、フェノール誘導体は、官能基変換を妨害することのない種々の保護基によって容易に保護することができ、そして、脱保護されることによりフェノール基を発生し戻し、次いでこのフェノール基をトリフラートに変換することができる。二ホウ素誘導体は、対応する二ハロゲン化物又はジトリフラートから調製することができる。

【0241】

本発明はまた、重合反応混合物を含む共役ポリマーの製造方法を提供する。重合反応混合物は、(a)2つ以上の反応性トリフラート基を有する芳香族モノマー、及びボロン酸、ボロン酸エステル又はボラン基から選択された2つ以上の反応性ホウ素誘導体基を有する芳香族モノマー、又は1つの反応性トリフラート基と、ボロン酸、ボロン酸エステル又はボラン基から選択された1つの反応性ホウ素誘導体基とを有する芳香族モノマー、(b)触媒量のパラジウム触媒、(c)有機又は無機塩基、及び(d)有機溶剤を含む。本発明の方法は、多分散性が比較的強く、分子量が高い共役ポリマーを、比較的短い反応時間で生成する。「共役ポリマー」という用語は、鎖の全長に沿って共役され、鎖に沿って非局在化pi電子系

(53)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

を処理する完全共役ポリマー、或いは、共役セグメント及び非共役セグメントの双方を含む部分共役ポリマーを意味する。

#### 【0242】

本発明の共役ポリマーを形成するために使用される芳香族モノマーは、適切な官能基：すなわちトリフラーと及びホウ素誘導体基を有さなければならない。芳香族又はアリールという用語は、芳香族環又は複素芳香族環に直接的に結合されたトリフラー基又はホウ素誘導体基を有する任意のモノマーを意味する。この方法を用いることにより、2つの系：すなわち1) 2つの反応性トリフラー基を含むアリールジ-トリフラー・モノマー、及び2つの反応性ホウ素誘導体官能基を含むアリール二ホウ素モノマー；及び2) 反応性トリフラー官能基及び反応性ホウ素誘導体官能基の両方を含むアリール・モノマー、を重合して線状ポリマーを形成することができる。本発明の方法を用いて分岐又は高分岐ポリマーを調製するために、2つのモノマー系の場合には、両アリール・モノマーは、2つ以上の反応性トリフラー基又はホウ素誘導体基を含むしなければならない；1つのモノマー系の場合には、モノマーは1つ以上のトリフラー基又はホウ素誘導体基と、2つ以上の他方の基とを含むしなければならない。ホウ素誘導体官能基は、 $B(OH)_2$ によって表されるボロン酸基、 $B(OR_2)(OR_1)$ によって表されるボロン酸エステル基(上記式中、 $R_2$ は炭素原子数1~6の置換型又は無置換型アルキル基であり、 $R_1$ は水素であるか或いは炭素原子数1~6の置換型又は無置換型アルキル基であり、そして $R_2$ 及び $R_1$ は同じ又は異なるものであり、そして $R_2$ 及び $R_1$ を結合することにより、環状ボロン酸エステル、好ましくは5-又は6-員環を形成することができる)；及び $BR_4R_5$ によって表されるボラン基(上記式中、 $R_4$ 及び $R_5$ はそれぞれ炭素原子数1~20の置換型及び無置換型アルキル基である)から選択される。ホウ素誘導体基は、好ましくはボロン酸基又は環状ボロン酸エステル基である。モノマーの混合物を使用してポリマーを調製することにより、所望の特性及びアーキテクチャを有するコポリマーを形成することができる。線状ポリマーを調製するために、重合系は好ましくは、ほぼ等しいモル・パーセントの反応性トリフラー基及び反応性ホウ素誘導体基を含む。これらの2つの反応性基クラスのモル比は、好ましくは0.98~1.10、より好ましくは1.05未満、最も好ましくは1.00である。所望の場合には、単官能価のトリフラー又はホウ素誘導体を使用することにより、鎖末端をエンドキャップすることができる。

#### 【0243】

モノマーのためのアリール基の一例としては、芳香族炭化水素、例えばフェニル、ナフチル、アントラセン、フルオレン、ベンゾフルオレン、ジベンゾフルオレン、フェナントレン、ペリレン、ピレン、ルブレン、クリセン、テトラセン、ペンタセン、トリフェニレン、ジフェニルアントラセン、ジナフチルアントラセン、及びベンゾ[a]ピレン；及び複素芳香族基、例えばチオフェン、ピロール、フラン、ピリジン、トリアジン、テトラゼン、オキサゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ベンゾオキサゾール、キノリン、ベンズイミダゾール、カルバゾール、ベンゾチアゾール、及びアクリジン；及びトリアリールアミン、例えばトリフェニルアミン、ジナフチルフェニルアミン、及びN,N'-ジフェニルベンジジンが挙げられる。好ましくは、アリール基は、フルオレン、ベンゾフルオレン、ジフェニルアントラセン、ジナフチルアントラセン、チオフェン、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール及びカルバゾールから選択される。

#### 【0244】

本発明の方法において使用するのに適した塩基は、無機水性塩基、例えばアルカリ金属水酸化物、炭酸塩、酢酸塩及び重炭酸塩、アルカリ土類金属水酸化物、炭酸塩、酢酸塩及び重炭酸塩、アルカリ土類金属アルコキシド、及びアルカリ金属アルコキシド、及び有機塩基、例えばヒドロキシル・イオン源、及びルイス塩基、例えば水の存在においてヒドロキシル・イオン源を形成する塩基を含む。有機塩基は有機溶剤及び/又は水中に可溶性であるべきである。水性無機塩基の例は、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム及びバリウムの水酸化物、炭酸塩及び重炭酸塩を含む。好ましくは、水性塩基は、1~2Mの濃

度の炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、又は炭酸セシウムの溶液である。有機塩基の例は、アルキルアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、フッ化物、及びホウ酸塩、ピリジン、有機アミンを含む。好ましくは、本発明の方法において使用される有機塩基は、テトラアルキルアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、又はテトラプロピルアンモニウムの水酸化物、炭酸塩及び重炭酸塩である。この方法において使用される塩基の量は、塩基のモル数がモノマーのモル数と等しいか又はこれを上回る限り、特に重要ではない。好ましくはホウ素誘導体官能基1つ当たり、1~10モル当量の塩基が採用される。より好ましくは、1~5モル当量の塩基が使用される。最も好ましくは、1.5~4モル当量、具体的には1.8~2.5モル当量の塩基が使用される。本発明の方法には、単独の塩基又は種々異なる塩基の混合物を使用することができ 10

#### 【0245】

本発明の方法に使用される触媒は、好ましくは配位子を有するPd(0)又はPd(II)錯体の形態のパラジウム触媒、又はPd(II)塩である。パラジウム錯体に好適な配位子の例は、ホスフィン、例えばトリアルキルホスフィン、トリシクロアルキルホスフィン、及びトリアリールホスフィンである。リン上の3つの置換基は同じ又は異なるものであってもよく、そして配位子のうちの1つ又は2つ以上は、複数のホスフィンから成るリン基と結合することができる。この結合の一部は1つ又は2つ以上の金属原子、ジケトン、例えばジベンジリデンアセトン(dba)、アセチルアセトン、及びオクタフルオロアセチルアセトン、及び第3アミン、例えばトリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミンであってもよい 20。これらの配位子は、カチオン基又はアニオン基の結合によって誘導体化することにより、水溶性にすることができる。2種以上の配位子の混合物を使用することもできる。本発明の方法において使用されるホスフィン配位子の具体例は、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリトリホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、トリフェニルホスフィン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、及び1,1'-(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)である。好ましくは、配位子は、トリフェニルホスフィン( $\text{Ph}_3\text{P}$ )、1,1'-(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンであり、より好ましくは、トリフェニルホスフィン( $\text{Ph}_3\text{P}$ )、及び1,1'-(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)である。最も好ましいPd(0)錯体は、 $\text{Ph}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ である。好ましいPd(II)塩は、酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム(II)、ブタン酸パラジウム(II)、及び塩化パラジウム(II)であり、より好ましいPd(II)塩は酢酸パラジウム(II)である。パラジウム(II)塩を使用する場合には、反応混合物に、Pd塩1モル当たり2~4モル当量の他の配位子、例えば $\text{Ph}_3\text{P}$ 又はdppfを添加することが有利である。Pd(II)錯体、例えば $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、ビス(アセトニトリル)パラジウムジクロリド、ジクロロビス(ジメチルスルホキシド)パラジウム(II)、ビス(ベンズニトリル)パラジウムジクロリド、又は $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ をその代わりに使用することができる。パラジウム触媒は、支持材料、例えば不活性有機樹脂上に位置することもできる。典型的には、反応混合物中に使用されるパラジウム触媒の量は、モノマー1モルにつき0.001~1モル%、好ましくはモノマー1モルにつき0.01~1モル%である。 40

#### 【0246】

この方法における使用に適した有機溶剤は、1%以上、好ましくは2%以上の溶液濃度までモノマーを溶解することができる溶剤を含む。記載の方法に適した溶剤の例は、炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、クロロベンゼン、エチルベンゼン、メシチレン、トルエン及びキシレン、エーテル、例えばアニソール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチルメチルエーテル及びジエチレングリコール、ジメチルエーテル、ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、及びイソブチルメチルケトン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、及びブタノール、及びアミド、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及 50

びN-メチルピロリドン、及びこれらのフッ素処理類似体、及びこれらの混合物である。

【0247】

好ましい有機溶剤は、その中でポリマーが可溶性の1つの溶剤を含む。好ましい溶剤の例は、エーテル、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルオキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、炭化水素、例えばベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、ヘプタン、及びシクロヘキサン、ケトン、例えばメチルエチルケトン及びイソブチルメチルケトン、アミド、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン、及びこれらの混合物である。

【0248】

より好ましい有機溶剤は、エーテル、例えばテトラヒドロフラン、ジメチルオキシエタン 10  
及びジオキサン、炭化水素、例えばトルエン、クロロベンゼン及びキシレン、並びにアミド、及び例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドである。

【0249】

本発明の方法の最も好ましい有機溶剤は、1種又は2種以上の水不溶性溶剤、例えばトルエン又はキシレン又はテトラヒドロフラン、又はこれらの混合物である。本発明の方法の溶剤の容積は、反応混合物がポリマー分子量の形成とともにより粘性になってくるのに伴って、効率的な混合及び攪拌を行うためのレベルに維持されるべきである。

【0250】

重合反応混合物は、米国特許第5,777,070号明細書に開示された相間移動触媒を含有することもできる。本発明の方法において使用される好適な相間移動触媒は、第四アンモニウム及びホスホニウム塩、クラウンエーテル及びクリプタンドを含む。好ましくは相間移動触媒は、テトラアルキルアンモニウムハロゲン化物又は重硫酸塩である。最も好ましい相間移動触媒の例は、塩化テトラブチルアンモニウム及び塩化トリカプリルアンモニウム (Aldrich Chemical製のAliquat (登録商標) として知られている) である。相間移動触媒の好ましい範囲は、モノマー1モル当たり0.01~0.5モル、より好ましくはモノマー1モル当たり0.05~0.1モルである。

【0251】

重合反応は、0~200℃、好ましくは30~170℃、より好ましくは50~150℃、及び最も好ましくは60~120℃の温度で行われる。反応時間は1~100時間、好ましくは5~70時間、より好ましくは5~50時間、そして最も好ましくは5~48時間である。 30

【0252】

本発明の方法は、反応性官能基のいくつか又は全てが芳香族環に直接的には結合されないようなモノマー、特に他の種類の不飽和型モノマーを使用することにまで範囲を広げることができる。

【0253】

本発明による化合物の合成スキームをスキーム1~11に示す。

【0254】

本発明の方法は、光学デバイスに特に有用な共役ポリマーを提供する。光学デバイスは、ルミネセント・デバイス、例えばELデバイスであって、本発明のポリマー又は低分子が、カソードとアノードとの間にデポジットされるデバイスを含むことができる。ポリマー 40  
又は低分子又はこれらの組み合わせは、蒸着法によって薄膜としてデポジットするか、或いは、スピン・コーティング、スプレー・コーティング、浸漬コーティング、ローラー・コーティング又はインクジェット供給によって溶液からデポジットすることができる。薄膜は、基板、好ましくは透明基板によって直接的に支持することができ、或いは、基板によって間接的に支持することもでき、この間接的な支持の場合、基板と薄膜との間に1つ又は2つ以上の中間層が設けられる。薄膜は、発光層又は電荷担体輸送層として使用することもできる。

【0255】

一般的なデバイス・アーキテクチャ：

本発明は、大抵の有機ELデバイス形態に採用することができる。これらの形態は、単一 50



(56)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

のアノード及びカソードを含む極めてシンプルな構造から、より複雑なデバイス、例えば画素を形成するためのアノード及びカソードの直交アレイから成るパッシブ・マトリックス・ディスプレイ、そしてそれぞれの画素が例えば薄膜トランジスタ(TFT)によって独立して制御されるアクティブ・マトリックス・ディスプレイまでを含む。

【0256】

本発明をうまく実施することができる、数多くの有機層形態がある。典型的な構造が図1に示されており、この構造は基板101、アノード103、正孔注入層105、正孔輸送層107、発光層109、電子輸送層111、及びカソード113を含む。これらの層に関しては下記に詳しく説明する。この図面は一例を挙げるために示したにすぎず、個々の層厚は、実際の厚さに応じて定めたものではない。なお、基板はこの代わりに、カソードに隣接して配置されてよく、或いは、基板はアノード又はカソードを実際に構成してもよい。アノードとカソードとの間の有機層は便宜上、有機EL素子と呼ばれる。また、有機層の総複合厚は好ましくは500nm未満である。

【0257】

OLEDのアノード及びカソードは、電気的な導体260を介して電源250に接続されている。アノードがカソードよりも正電位であるように、アノードとカソードとの間に電位を加えることにより、OLEDは作動される。正孔はアノードから有機EL素子内に注入され、そして電子はアノードで有機EL素子内に注入される。OLEDがACモードで作動され、この場合、サイクル中の所定の時間にわたって電位バイアスが逆になり、電流が流れない場合、デバイス安定性を高めることができる場合がある。AC駆動型OLEDの一例が米国特許第5,552,678号明細書に記載されている。

【0258】

基板

本発明のOLEDデバイスは典型的には支持基板101に被せられ、カソード又はアノードは基板と接触することができる。基板と接触する電極は便宜上、下側電極と呼ばれる。便宜上、下側電極はアノードであるが、しかし本発明はそのような形態に限定されるものではない。基板は、意図される発光方向に応じて、光透過性又は不透明であってよい。光透過特性は、基板を通してEL発光を見るのに望ましい。透明ガラス又はプラスチックがこのような場合に一般に採用される。基板は、多重の材料層を含む複合構造であってよい。これは一般に、EL層の下方にTFTが設けられるアクティブ・マトリックス基板に当てはまる。基板が少なくとも発光画素化領域において、概ね透明な材料、例えばガラス又はポリマーから成ることが依然として必要である。上側電極を通してEL発光が見られる用途の場合、下側支持体の透過特性は重要でなく、従って、光透過性、光吸収性又は光反射性であってよい。この事例において使用するための基板の一例としては、ガラス、プラスチック、半導体材料、シリコン、セラミックス及び回路基板材料が挙げられる。この場合もやはり、基板は、アクティブ・マトリックスTFTデザインに見いだされるような材料から成る多重層を含む複合構造であってよい。もちろん、このようなデバイス形態において、光透過性上側電極を設けることが必要である。

【0259】

アノード：

EL発光がアノード103を通して見られる場合、アノードが当該発光を通すか又は実質的に通すべきである。本発明において使用される一般的な透明アノード材料は、インジウム-錫酸化物(ITO)、インジウム-亜鉛酸化物(IZO)、及び酸化錫であるが、しかしその他の金属酸化物、例えばアルミニウム又はインジウム・ドープ型酸化錫、マグネシウム-インジウム酸化物、及びニッケル-タンゲステン酸化物も役立つ。これらの酸化物に加えて、金属窒化物、例えば窒化ガリウム、金属セレン化物、例えばセレン化亜鉛、及び金属硫化物、例えば硫化亜鉛をアノード103として使用することができる。アノードは、プラズマ蒸着されたフルオロカーボンで改質することができる。カソード電極を通してだけEL発光が見られる用途の場合、アノードの透過特性は重要ではなく、透明、不透明又は反射性の任意の導電性材料を使用することができる。この用途のための導体の一例としては、金、イ

(57)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

リジウム、モリブデン、パラジウム及び白金が挙げられる。透過性又はその他の典型的なアノード材料は、4.1 eV以上の作業機能を有している。任意の好適な手段、例えば蒸発、スパッタリング、化学気相堆積、又は電気化学手段によって、所望のアノード材料が一般にデポジットされる。よく知られたフォトリソグラフィ法によって、アノードをパターン化することができる。任意には、その他の層の塗布前にアノードを研磨することにより、表面粗さを低減して短絡を最小化するか又は反射性を高めることができる。

【0260】

正孔注入層(HIL):

必ずしも必要というわけではないが、アノード103と正孔輸送層107との間に正孔注入層105が設けられることがしばしば有用である。正孔注入材料は、後続の有機層の膜形成特性を改善し、そして正孔輸送層内に正孔を注入するのを容易にするのに役立つことができる。正孔注入層内で使用するのに適した材料の一例としては、米国特許第4,720,432号明細書に記載されているようなポルフィリン化合物、米国特許第6,208,075号明細書に記載されているようなプラズマ蒸着型フルオロカーボン・ポリマー、及びいくつかの芳香族アミン、例えばm-MTDATA(4,4',4''-tris[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン)が挙げられる。欧州特許出願公開第0891121号明細書及び同第1029909号明細書に記載された別の正孔注入材料が、有機ELデバイスにおいて有用であることが報告されている。

【0261】

正孔輸送層(HTL)

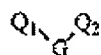
有機ELデバイスの正孔輸送層107は、1種以上の正孔輸送化合物、例えば芳香族第三アミンを含有する。芳香族第三アミンは、1つ以上の三価窒素原子を含有する化合物であることを意味し、この三価窒素原子は炭素原子だけに結合されており、これらの炭素原子の1つ以上が芳香族環の員である。1形態において、芳香族第三アミンは、アリールアミン、例えばモノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン、又は高分子アリールアミンであってよい。モノマー・トリアリールアミンの例が、Klupfel他の米国特許第3,180,730号明細書に示されている。1つ又は2つ以上のビニル基と置換され、且つ/又は1つ以上の活性水素含有基を含むその他の好適なトリアリールアミンが、Brantley他の米国特許第3,567,450号明細書及び同第3,658,520号明細書に開示されている。

【0262】

芳香族第三アミンのより好ましいクラスは、米国特許第4,720,432号明細書及び同第5,061,569号明細書に記載されているような2種以上の芳香族第三アミン部分を含むアミンである。このような化合物は、構造式(A):

【0263】

[化112]



(A)

【0264】

によって表される化合物を含み、上記式中、 $Q_1$ 及び $Q_2$ は独立して選択された芳香族第三アミン部分であり、 $G$ は結合基、例えば炭素-炭素結合のアリーレン、シクロアルキレン又はアルキレン基である。1実施態様の場合、 $Q_1$ 及び $Q_2$ の少なくとも一方は、多環式縮合環構造、例えばナフタレンを含有する。 $G$ がアリール基である場合、 $G$ はフェニレン、ビフェニレン又はナフタレン部分であると好都合である。

(58)

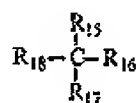
JP 2006-512395 A 2006.4.13

【0265】

構造式(A)を満たし、そして2つのトリアリールアミン部分を含有するトリアリールアミンの有用なクラスが、構造式(B)：

【0266】

【化113】



(B)

10

【0267】

によって表され、上記式中：

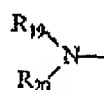
$R_{15}$  及び  $R_{16}$  はそれぞれ独立して水素原子、アリール基又はアルキル基を表し、或いは、 $R_{15}$  と  $R_{16}$  とは結合して、シクロアルキル基を完結する原子を表し；そして

$R_{17}$  及び  $R_{18}$  はそれぞれ独立してアリール基を表し、このアリール基は構造式(C)：

【0268】

【化114】

20



(C)

30

【0269】

によって示されるように、ジアリール置換型アミノ基と置換されており、上記式中、 $R_{19}$  及び  $R_{20}$  は独立して選択されたアリール基である。1実施態様の場合、 $R_{19}$  又は  $R_{20}$  の少なくとも一方は、多環式縮合構造、例えばナフタレンを含有する。

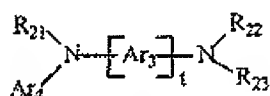
【0270】

芳香族第三アミンの別のクラスが、テトラアリールジアミンである。望ましいテトラアリールジアミンは、アリーレン基を介して結合された、式(C)によって示されたような2つのジアリールアミノ基を含む。有用なテトラアリールジアミンは、式(D)：

【0271】

【化115】

40



(D)

【0272】

50

(59)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

によって表されるものを含み、上記式中：

各 $Ar_i$ は、独立して選択されたアリーレン基、例えばフェニレン又はアントラセン部分であり、

$t$ は1~4の整数であり、そして

$Ar_4$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 及び $R_{23}$ は独立して選択されたアリアル基である。

【0273】

典型的な実施態様の場合、 $Ar_4$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 及び $R_{23}$ のうちの少なくとも1つが、多環式縮合環構造、例えばナフタレンである。

【0274】

前記構造式(A)、(B)、(C)、(D)の種々のアルキル、アルキレン、アリアル及びアリーレン部分はそれぞれ置換することができる。典型的な置換基は、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、及びハロゲン、例えばフッ化物、塩化物及び臭化物を含む。種々のアルキル部分及びアルキレン部分の典型的な炭素原子数は約1~6である。シクロアルキル部分の炭素原子数は3~約10であってよいが、しかし、シクロアルキル部分は環内炭素原子数が典型的には、5、6又は7であり、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル環構造を含有する。アリアル及びアリーレン部分は普通、フェニル及びフェニレン部分である。

【0275】

正孔輸送層は、単独の芳香族第三アミン化合物、又は複数の芳香族第三アミン化合物の混合物から形成することができる。具体的には、トリアリアルアミン、例えば式(B)を満たすトリアリアルアミンを、式(D)によって示されるようなテトラアリアルジアミンとの組み合わせで採用することができる。トリアリアルアミンがテトラアリアルジアミンとの組み合わせで採用される場合、テトラアリアルジアミンは、トリアリアルアミンと電子注入・輸送層との間に挿入された層として配置される。有用な芳香族第三アミンの例を下記に示す：

1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン

1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン

4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワドリフェニル

ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン

N,N,N-トリ(*p*-トリル)アミン

4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)-スチリル]スチルベン

N,N,N',N'-テトラ-*p*-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル

N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル

N,N,N',N'-テトラ-1-ナフチル-4,4'-ジアミノビフェニル

N,N,N',N'-テトラ-2-ナフチル-4,4'-ジアミノビフェニル

N-フェニルカルバゾール

4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]*p*-ターフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン

4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]*p*-ターフェニル

4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(8-フルオルアンテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ナフタセニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

(60)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン  
 2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン  
 2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン  
 N,N,N',N'-テトラ(2-ナフチル)-4,4'-ジアミノ-p-ターフェニル  
 4,4'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)-フェニル]アミノ]ビフェニル  
 4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)アミノ]ビフェニル  
 2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミノ]フルオレン  
 1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン  
 4,4',4''-トリス[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン。

【0276】

10

有用な正孔輸送材料の別のクラスは、欧州特許第1009041号明細書に記載された多環式芳香族化合物を含む。オリゴマー材料を含めて、3つ以上のアミン基を有する第三芳香族アミンを使用することができる。加えて、高分子正孔輸送材料、例えばポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン(Yang, Y.他、App1. P hys. Lett. 1994, 64, 1245)、及びコポリマー、例えばPEDOT/PSSとも呼ばれるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)を使用することができる(G roenendaal, L.B.他、Adv. Mater. 2000, 12, 481)。

【0277】

発光層(LEL)

同一譲受人による米国特許第4,769,292号明細書及び同第5,935,721号明細書により十分に記載されているように、有機EL素子の発光層(LEL)109は、ルミネセント材料又は蛍光材料を含み、この場合、この領域で電子・正孔対が再結合された結果としてエレクトロルミネセンスが生成される。発光層は、低分子及びポリマー双方を含む単一材料から成っているが、しかし、より一般的には、ゲスト化合物でドーピングされたホスト材料から成っており、この場合、発光は主としてドーバントから生じ、そして任意の色を有することができる。発光層内のホスト材料は、下記に定義する電子輸送材料、上記に定義する正孔輸送材料、又は正孔・電子再結合をサポートする別の材料又は材料の組み合わせであってよい。ドーバントは通常、高蛍光色素から選択されるが、しかし、燐光化合物、例えば国際公開第98/55561号、同第00/18851号、同第00/57676号、及び同第00/70655号の各パンフレットに記載されている遷移金属錯体も有用である。同時に、ELデバイスの色は、種々異なる発光波長のドーバントを使用して整調することができる。ドーバントの混合物を使用することにより、個々のドーバントの複合スペクトルのEL色特性が生成される。このドーバント・スキームは、蛍光色素に関する同一譲受人による米国特許第4,769,292号明細書中に、ELデバイスに関してかなり詳しく記載されている。ドーバントは典型的には、ホスト材料中0.01~10重量%でコーティングされる。高分子材料、例えばポリフルオレン及びポリ(アリーレンビニレン)(例えばポリ(p-フェニレンビニレン)、PPV)をホスト材料として使用することもできる。この場合、高分子ホスト中に低分子ドーバントを分子分散させることができ、或いは、ホスト・ポリマー中に微量成分を共重合することにより、ドーバントを添加することもできる。

【0278】

40

色素をドーバントとして選択するための重要な関係が、分子の最高被占分子軌道(HOMO)と最低空分子軌道(LUMO)との間のエネルギー差として定義されるバンドギャップ電位の比較である。ホストからドーバント分子への効率的なエネルギー転移のために、ドーバントのバンドギャップがホスト材料よりも小さいことが必要な条件である。燐光エミッターの場合、ホストのホスト三重項エネルギー・レベルが、ホストからドーバントへのエネルギー転移を可能にするのに十分に高いことも重要である。

【0279】

低分子の場合、使用可能であることが知られているホスト及び発光分子の一例としては、米国特許第4,768,292号；同第5,141,671号；同第5,150,006号；同第5,151,629号；同第5,405,709号；同第5,484,922号；同第5,593,788号；同第5,645,948号；同第5,683,823号

50

(61)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

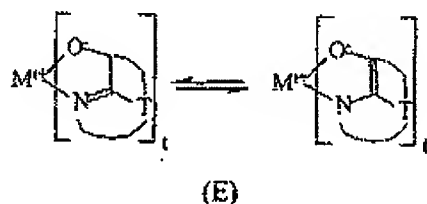
：同第5,755,999号；同第5,928,802号；同第5,935,720号；同第5,935,721号及び同第6,020,078号の明細書に開示されたものが挙げられる。

【0280】

例えば、8-ヒドロキシキノリン及び同様の誘導体(式E)の低分子金属錯体は、エレクトロルミネセンスをサポートすることができる有用なホスト化合物の1つのクラスを構成し、500nmを上回る波長の発光、例えば緑、黄、橙及び赤に特に適している。

【0281】

【化116】



【0282】

上記式中：

Mは金属を表し；

tは1～4の整数であり；そして

Tはそれぞれの出現において独立して、2つ以上の縮合芳香族環を有する核を完結する原子を表す。

【0283】

前記から、金属が一価、二価、三価、又は四価金属であり得るのが明らかである。金属は例えば、アルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウム、又はカリウム；アルカリ土類金属、例えばマグネシウム又はカルシウム；土類金属、例えばアルミニウム又はガリウム、又は遷移金属、例えば亜鉛又はジルコニウムであってよい。一般に、有用なキレート金属であることが知られている任意の一価、二価、三価、又は四価金属を採用することができる。

【0284】

Tは、2つ以上の縮合芳香族環を含有する複素環式核を完結し、これらの環の少なくとも一方はアゾール又はアジン環である。脂肪族環及び芳香族環の双方を含む付加的な環は、必要な場合には2つの所要環と縮合することができる。機能を改善することなしに分子バルクを添加することを回避するために、環内原子数は通常18以下に維持される。

【0285】

有用なキレート化されたオキシノイド化合物の例は下記の通りである：

CO-1：アルミニウムトリオキシシン【別名トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)】 40

CO-2：マグネシウムビスオキシシン【別名ビス(8-キノリノラト)マグネシウム(II)】

CO-3：ビス[ベンゾ[f]-8-キノリノラト]亜鉛(II)

CO-4：ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)

CO-5：インジウムトリオキシシン【別名トリス(8-キノリノラト)インジウム】

CO-6：アルミニウムトリス(5-メチルオキシシン)【別名トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)】

CO-7：リチウムオキシシン【別名(8-キノリノラト)リチウム(I)】

CO-8：ガリウムオキシシン【別名トリス(8-キノリノラト)ガリウム(III)】

CO-9：ジルコニウムオキシシン【別名テトラ(8-キノリノラト)ジルコニウム(IV)】 50

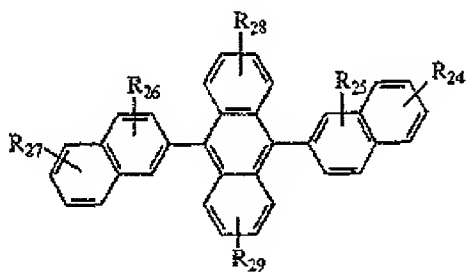
(62)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

9,10-ジ-(2-ナフチル)アントラセンの誘導体(式F)は、エレクトロルミネセンスをサポートすることができる有用なホストの1つのクラスを構成し、400nmを上回る波長の発光、例えば青、緑、黄、橙及び赤に特に適している。

【0286】

【化117】



(F)

10

【0287】

20

上記式中、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 及び $R_{29}$ は、各環上の1つ又は2つ以上の置換基を表し、各置換基は独立して、下記群から選択される：

グループ1：水素、又は炭素原子数1~24のアルキル；

グループ2：炭素原子数5~20のアリール又は置換型アリール；

グループ3：アントラセニル；ピレニル又はペリレニルの縮合芳香族環を完結するのに必要な4~24個の炭素原子

グループ4：フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル又はその他の複素環式系の縮合複素芳香族環を完結するのに必要な炭素原子5~24のヘテロアリール又は置換型ヘテロアリール；

グループ5：炭素原子数1~24のアルコキシアミノ、アルキルアミノ又はアリールアミノ 30

；及び

グループ6：フッ素、塩素、臭素又はシアノ。

【0288】

一例としては、9,10-ジ-(2-ナフチル)アントラセン及び2-ナフチル-9,10-ジ-(2-ナフチル)アントラセンが挙げられる。他のアントラセン誘導体は、9,10-ビス[4-(2,2-ジフェニルエテニル)フェニル]アントラセンの誘導体を含めて、LFL中のホストとして有用であり得る。

【0289】

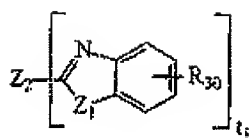
ベンザゾール誘導体(式G)はエレクトロルミネセンスをサポートすることができる有用なホストの1つのクラスを構成し、400nmを上回る波長の発光、例えば青、緑、黄、橙及び 40

【0290】

(63)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化118】



(G)

10

【0291】

上記式中、

 $t_i$  は3～8の整数であり； $Z_1$  はO、 $NR_{31}$  又はSであり；そして

$R_{30}$  及び  $R_{31}$  は独立して水素；炭素原子数1～24のアルキル、例えばプロピル、*t*-ブチル及びヘプチルなど；炭素原子数5～20のアリール又はヘテロ原子置換型アリール、例えばフェニル及びナフチル、フリル、チエニル、ピリジル、キノリニル及びその他の複素環式系；又はハロ、例えばクロロ、フルオロ；又は縮合芳香族環を完結するのに必要な原子であり；

20

$Z_2$  は、複数のベンザゾールを一緒に共有結合又は非共有結合するアルキル、アリール、置換型アルキル、又は置換型アリールから成る結合単位である。有用なベンザゾールの一例は、2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]である。

。

【0292】

米国特許第5,121,029号明細書に記載されているように、ジステリルアリーレン誘導体も有用なホストである。カルバゾール誘導体は蛍光エミッターのための特に有用なホストである。

【0293】

式(E)、(F)及び(G)によって表された上記小分子部分を組み込んだポリマーが有用なホスト材料である。9,10-ジ-(2-ナフチル)アントラセン含有ポリマーの一例が米国特許第6,361,887号明細書に開示されている。

30

【0294】

有用な蛍光ドーパント(FD)の一例としては、アントラセン、テトラセン、キサントゲン、ペリレン、ルブレン、クマリン、ローダミン及びキナクリドン、ジシアノメチレンピラン化合物、チオピラン化合物、ポリメチン化合物、ピリリウム及びチアピリリウム化合物、フルオレン誘導体、ペリフランテン誘導体、インデノペリレン誘導体、ビス(アジニル)アミンホウ素化合物、ビス(アジニル)メタン化合物、及びカルボステリル化合物が挙げられる。有用な蛍光ドーパント(PD)の一例としては、イリジウム、白金、パラジウム又はオスミウムの遷移金属の有機金属錯体が挙げられる。有用なドーパントの一例としては、下記

40

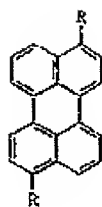
【0295】



(64)

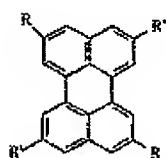
JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 1 9】



FD 1 R = H

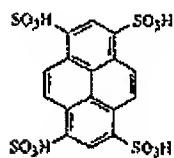
10

FD 2 R = CO<sub>2</sub>Pr-i

FD 3 R = H, R' = t-Bu

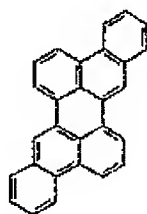
20

FD 4 R = R' = t-Bu



FD 5

30



FD 6

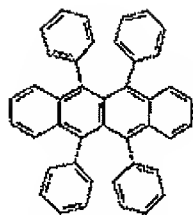
40

【 0 2 9 6 】

(65)

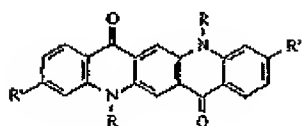
JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 2 0】



FD 7

10



FD 8 R = R' = H

FD 9 R = Me, R' = H

FD 10 R = Pr-i, R' = H

20

FD 11 R = Me, R' = F

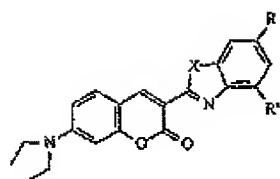
FD 12 R = 7 x = 14, R' = H

【 0 2 9 7 】

(66)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 2 1】



FD 13 R = R' = H, X = O

10

FD 14 R = H, R' = Me, X = O

FD 15 R = Me, R' = H, X = O

FD 16 R = Me, R' = Me, X = O

FD 17 R = H, R' = t-Bu, X = O

FD 18 R = t-Bu, R' = H, X = O

FD 19 R = R' = t-Bu, X = O

FD 20 R = R' = H, X = S

20

FD 21 R = H, R' = Me, X = S

FD 22 R = Me, R' = H, X = S

FD 23 R = Me, R' = Me, X = S

FD 24 R = H, R' = t-Bu, X = S

FD 25 R = t-Bu, R' = H, X = S

FD 26 R = R' = t-Bu, X = S

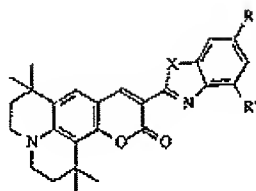
30

【 0 2 9 8】

(67)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 2 2】

FD 27  $R = R' = H, X = O$ 

10

FD 28  $R = H, R' = Me, X = O$ FD 29  $R = Me, R' = H, X = O$ FD 30  $R = Me, R' = Me, X = O$ FD 31  $R = H, R' = t-Bu, X = O$ FD 32  $R = t-Bu, R' = H, X = O$ FD 33  $R = R' = t-Bu, X = O$ FD 34  $R = R' = H, X = S$ 

20

FD 35  $R = H, R' = Me, X = S$ FD 36  $R = Me, R' = H, X = S$ FD 37  $R = Me, R' = Me, X = S$ FD 38  $R = H, R' = t-Bu, X = S$ FD 39  $R = t-Bu, R' = H, X = S$ FD 40  $R = R' = t-Bu, X = S$ 

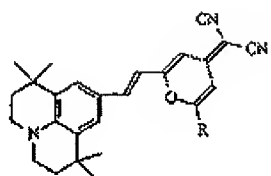
30

【 0 2 9 9】

(68)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 2 3】



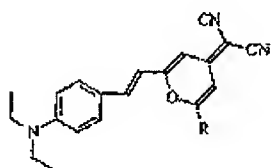
FD 41 R = フェニル

FD 42 R = Me

FD 43 R = t-Bu

FD 44 R = メシチル

10



FD 45 R = フェニル

FD 46 R = Me

FD 47 R = t-Bu

FD 48 R = メシチル

20

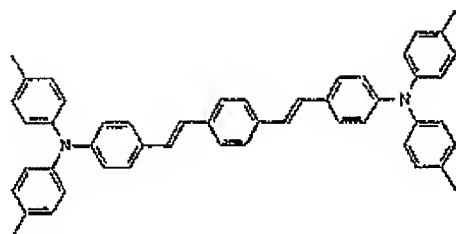
【 0 3 0 0】

30

(69)

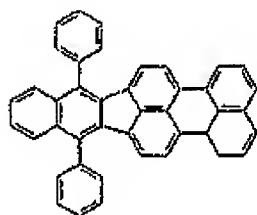
JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 2 4】



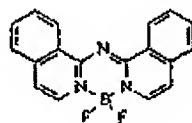
FD 49

10



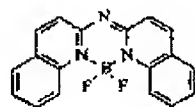
FD 50

20



FD 51

30



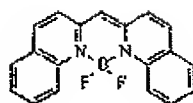
FD 52

【 0 3 0 1】

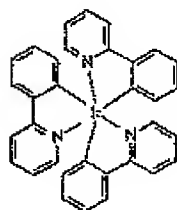
(70)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

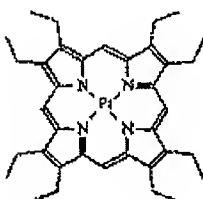
【化 1 2 5】



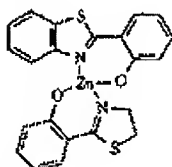
FD 53



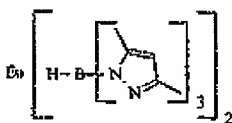
PD 1



PD 2



PD 3



PD 4

【0302】

電子輸送層(ETL):

本発明の有機ELデバイスの電子輸送層111を形成するのに使用するための好ましい薄膜形成材料は、オキシシン自体のキレート(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリンとも呼ばれる)を含む金属キレート・オキシノイド化合物である。このような化合物は、電子を注入して輸送するのを助け、高い両性能レベルを示し、そして薄膜の形態で容易に製作される。考えられるオキシノイド化合物の例は、前述の構造式(E)を満たす化合物で

(71)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

ある。

### 【0303】

他の電子輸送材料は、米国特許第4,356,429号明細書に開示された種々のブタジエン誘導体、及び米国特許第4,539,507号明細書に記載された種々の複素環式蛍光増白剤を含む。構造式(G)を満たすベンザゾールも、有用な電子輸送材料である。トリアジンが電子輸送材料として有用であることも知られている。低分子及びポリマーを含むオキサジアゾール化合物は、米国特許第6,451,457号明細書に記載された有用な電子輸送材料である。

### 【0304】

カソード：

発光がアノードを通してのみ見られる場合、本発明において使用されるカソード113は、ほぼ任意の導電性材料から形成することができる。望ましい材料は、下側に位置する有機層との良好な接触を保証し、低電圧での電子注入を促進し、そして良好な安定性を有するための良好な膜形成特性を備えている。有用なカソード材料はしばしば低作業機能(<4.0 eV)の金属又は合金を含有している。1つの好ましいカソード材料はMg:Ag合金から形成されており、銀のパーセンテージは、同一譲受人による米国特許第4,885,211号明細書に記載されているように、1~20%である。別の好適なカソード材料クラスは、有機層(例えばETL)と接触する薄い電子注入層(EIL)を含む二重層を含み、有機層は、より厚い導電性金属層でキャップされている。この場合EILは低作業機能の金属又は金属塩を含むことが好ましく、そしてもしそうであるならば、より厚いキャップ層は低作業機能を有する必要はない。1つのこのようなカソードは、米国特許第5,677,572号明細書に記載されているように、薄いLiF層と、これに続くより厚いAl層とから成っている。その他の有用なカソード材料集合の一例としては、同一譲受人による米国特許第5,059,861号明細書；同第5,059,862号明細書、及び同第6,140,763号明細書に開示されている材料集合である。

### 【0305】

発光がカソードを通してみられる場合、カソードは透明又はほぼ透明でなければならない。このような用途の場合、金属は薄くなければならず、或いは、透明な導電性酸化物又はこれらの材料の組み合わせを使用しなければならない。光学的に透明なカソードが、米国特許第4,885,211号；同第5,247,190号；同第5,703,436号；第5,608,287号；同第5,837,391号；同第5,677,572号；同第5,776,622号；同第5,776,623号；第5,714,838号；同第5,969,474号；同第5,739,545号；同第5,981,306号；同第6,137,223号；第6,140,763号；同第6,172,459号；同第6,278,236号；同第6,284,393号；欧州特許第1076368号及び日本国特許第3,234,963号の各明細書に詳細に記載されている。カソード材料は典型的には、蒸発、スパッタリング又は化学気相堆積によってデポジットされる。必要な場合には、多くのよく知られた方法によってパターン化を達成することができる。これらの方法に一例としては、スルー・マスク・デポジション、米国特許第5,276,380号明細書及び欧州特許第0732868号明細書に記載されているインテグラル・シャドウ・マスクング、レーザー・アブレーション、及び選択的化学気相堆積が挙げられる。

### 【0306】

他の有用な有機層及びデバイス・アーキテクチャ

いくつかの事例において、層109及び111を任意には合体して単層にすることができる。この単層は発光及び正孔・電子輸送の双方をサポートするという機能を発揮する。或いは、任意には層107、109及び111を合体して単層にすることができる。この単層は発光及び正孔・電子輸送の双方をサポートするという機能を発揮する。これは本発明の好ましいELデバイス構造であり、「単層」デバイスと呼ばれる。

### 【0307】

また当業者に知られているように、発光ドーパントを正孔輸送層に添加することができ、正孔輸送層はホストとして役立つことができる。複数のドーパントを1つ又は2つ以上の層に添加することにより、例えば青色発光材料と黄色発光材料との組み合わせ、シアン発光材料と赤色発光材料、又は赤色発光材料と緑色発光材料と青色発光材料との組み合わせにより、白色発光ELデバイスを形成することができる。白色発光ELデバイスは例えば欧州特



(72)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

許第1187235号明細書、同第1182244号明細書、米国特許出願公開第20020025419号明細書、及び米国特許第5,683,823号明細書；同第5,503,910号明細書；同第5,405,709号明細書；及び同第5,283,182号明細書に記載されている。

#### 【0308】

当業者に教示されているような付加層、例えば電子又は正孔をブロックする層を、本発明の装置において採用することができる。例えば米国特許出願公開第20020015859号明細書に記載されているように、正孔ブロック層は一般に、燐光エミッター・デバイスの効率を改善するために使用される。

#### 【0309】

本発明は、例えば米国特許第5,703,436号明細書及び同第6,337,492号明細書において教示されているようないわゆるスタック型デバイス・アーキテクチャにおいて使用することができる。

#### 【0310】

有機層のデポジション

上述の有機材料は、種々の方法、例えば蒸着又は昇華法、電子ビーム法、スパッタリング法、サーマル転写法、分子ラミネーション法及びコーティング法、例えば溶液流延法、スピン・コーティング又はインクジェット印刷によって高品質の透明な薄膜としてデポジットすることができる。この場合、膜形成を改善するために任意のバインダーが用いられる。材料がポリマーの場合には、溶剤デポジションが通常好ましい。昇華によってデポジットされるべき材料は、例えば米国特許第6,237,529号明細書に記載されているように、しばしばタンタル材料から成る昇華器「ボート」から蒸発させることができ、或いは、先ずドナーシート上にコーティングし、次いで基板により近接して昇華させることができる。材料混合物を有する層は、別個の昇華器ボートを利用することができ、或いは、これらの材料は予混合して、単一のボート又はドナーシートからコーティングすることもできる。シャドーマスク、インテグラル・シャドーマスク(米国特許第5,294,870号明細書)、空間的に画定された、ドナーシートからのサーマル色素転写(米国特許第5,688,551号明細書；同第5,851,709号明細書及び同第6,066,357号明細書)、及びインクジェット法(米国特許第6,066,357号明細書)を使用して、パターン化されたデポジションを達成することができる。

#### 【0311】

好ましくは、本発明の有機材料をデポジットするために、スピン・コーティング又はインクジェット印刷技術が用いられ、1種の化合物だけが、単層デバイスにデポジットされる。

#### 【0312】

カプセル化：

大抵の有機ELデバイスは湿分又は酸素、又はその両方に対して感受性を有するので、これらのデバイスは一般に不活性雰囲気、例えば窒素又はアルゴン中で、乾燥剤、例えばアルミナ、ポークサイト、硫酸カルシウム、クレイ、シリカゲル、ゼオライト、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、又は金属ハロゲン化物及び過塩素酸塩とともにシールされる。カプセル化法及び乾燥法の一例としては、米国特許第6,226,890号明細書に記載された方法が挙げられる。加えて、バリア層、例えばSiO<sub>x</sub>、テフロン(登録商標)及び交互の無機/高分子層が、カプセル化分野の当業者に知られている。

#### 【0313】

光学最適化：

本発明の有機ELデバイスは、種々のよく知られた光学効果を採用することにより、所望の場合にその特性を増強することができる。このことは、層厚を最適化することにより最大光透過率をもたらすこと、誘電ミラー構造を提供すること、反射電極を光吸収電極と交換すること、ディスプレイに防眩コーティング又は反射防止コーティングを被せること、ディスプレイに偏光媒質を被せること、又は着色フィルター、減光フィルター、又は色変換フィルターをディスプレイに被せることを含む。フィルター、偏光板及び防眩コーティ

(73)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

ング又は反射防止コーティングを、具体的にはカバーに被せるか、又はカバーの一部として被せることができる。

## 【実施例】

## 【0314】

本発明及びその利点を、下記の具体例によってさらに説明する。

## 【0315】

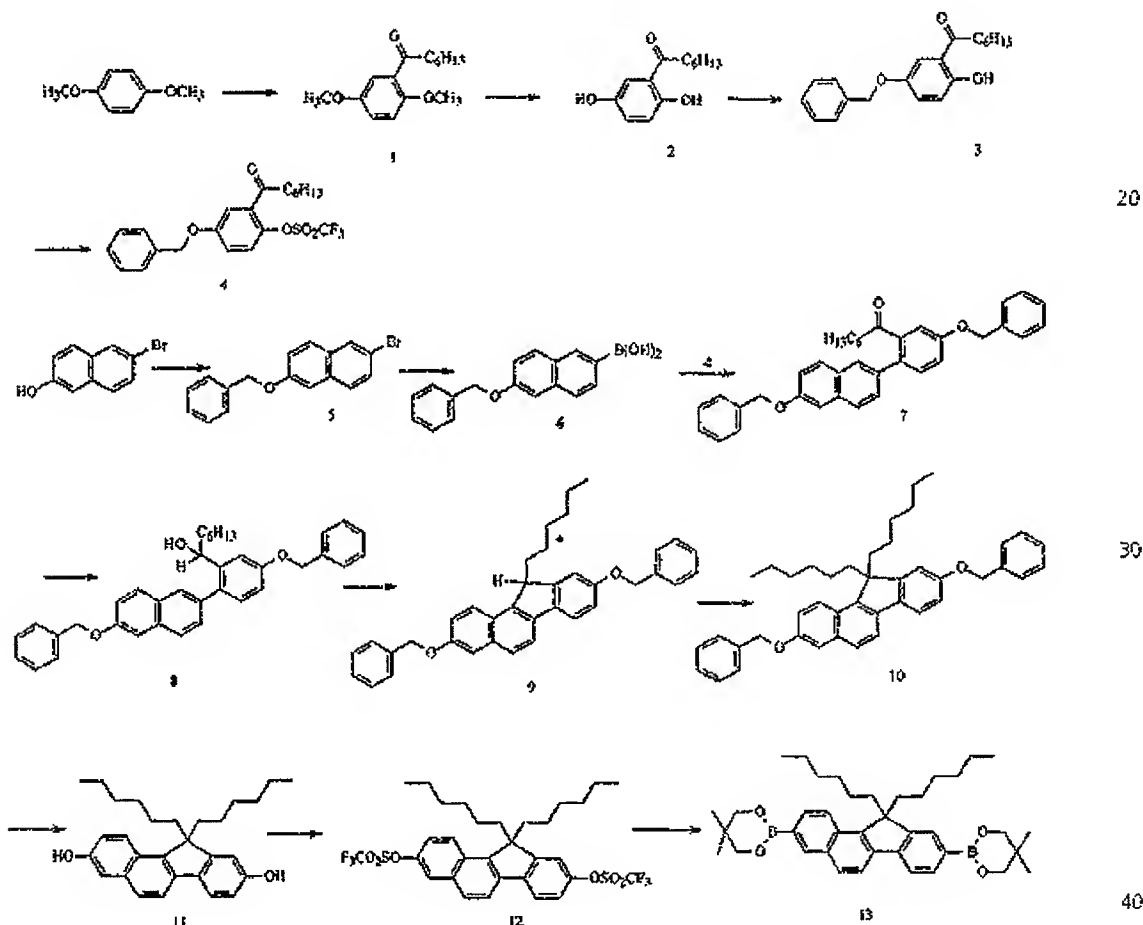
## 低分子の合成

ポリマーを構成するために本発明において使用されるべきモノマーは、具体的に限定される必要はない。形成されるモノマーが一般式(V)及び(VI)を満たすポリマーである限り、任意のモノマーを使用することができる。典型的な合成をスキーム1~11に示す。

10

## 【0316】

## 【化126】



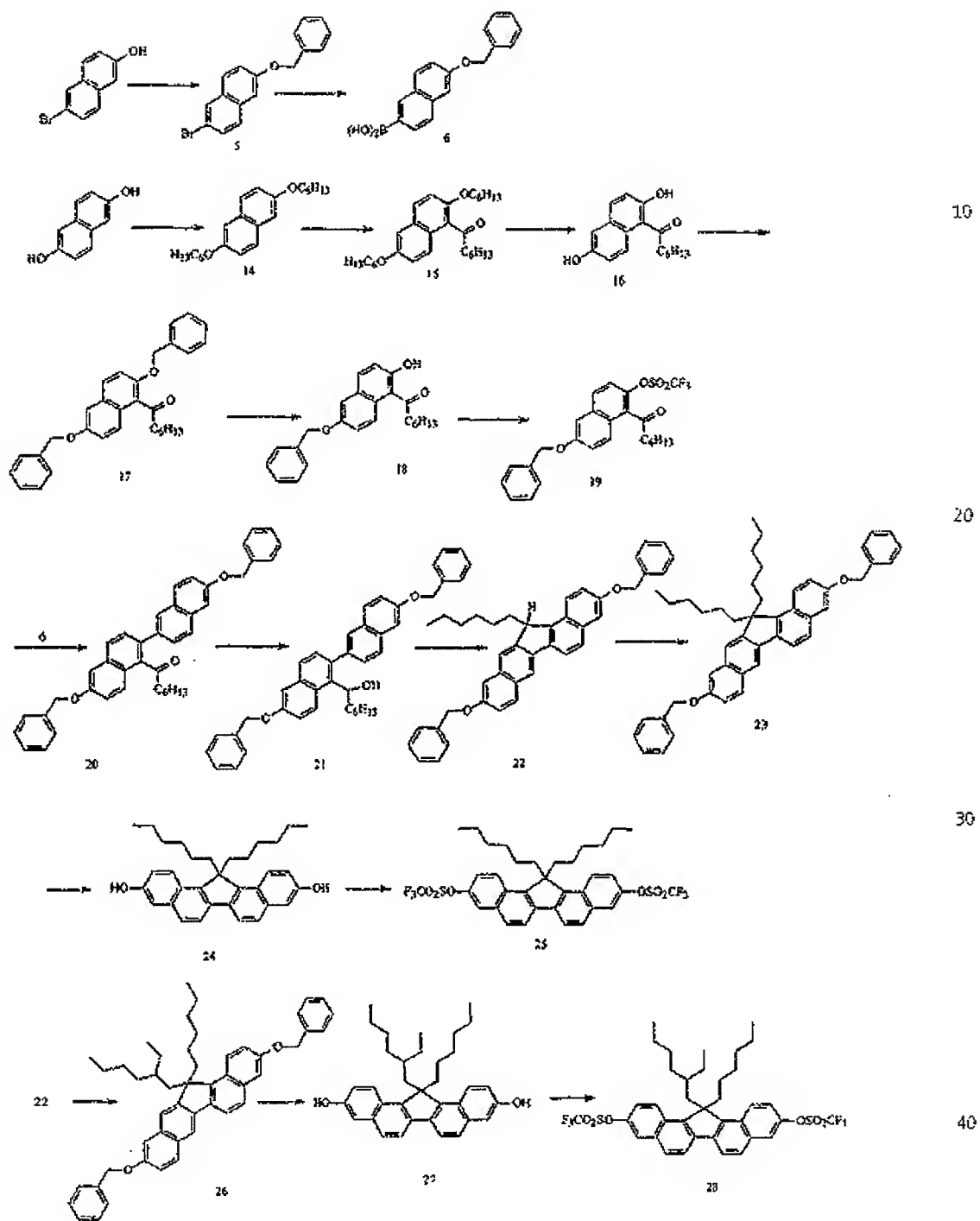
スキーム 1

## 【0317】

(74)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 2 7】



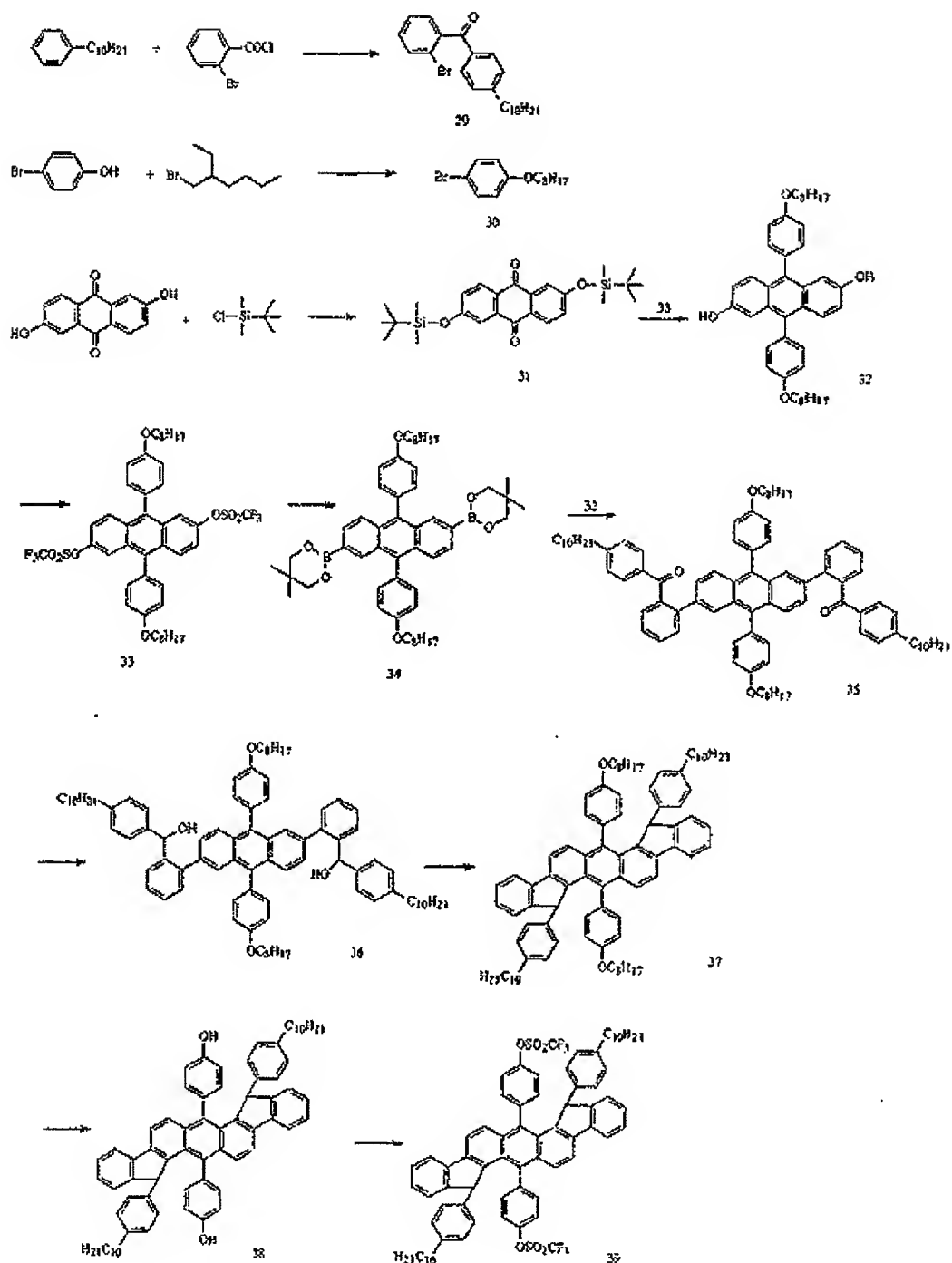
スキーム 2

【 0 3 1 8】

(75)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 2 8】



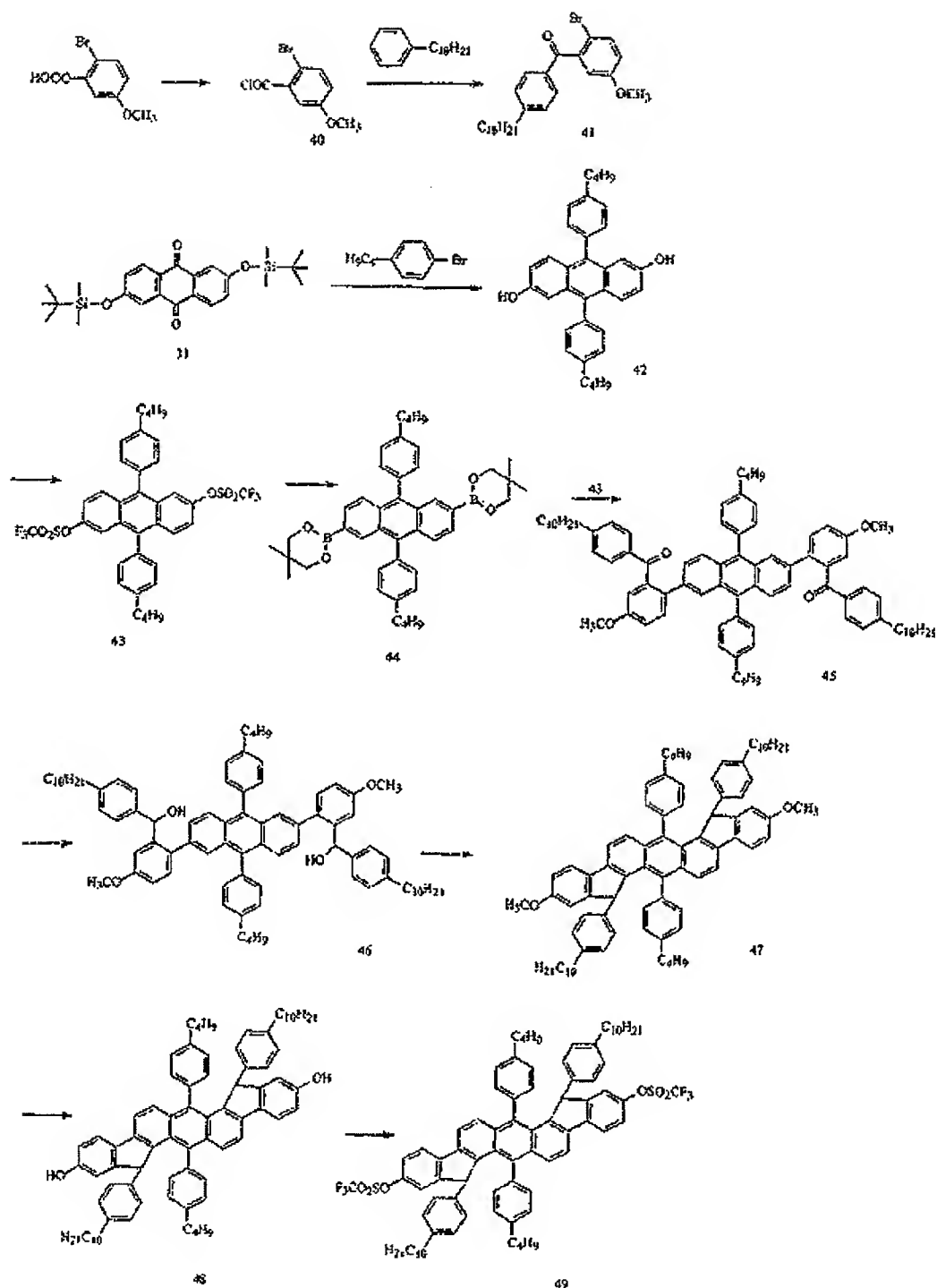
スキーム 3

【 0 3 1 9】

(76)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 2 9】



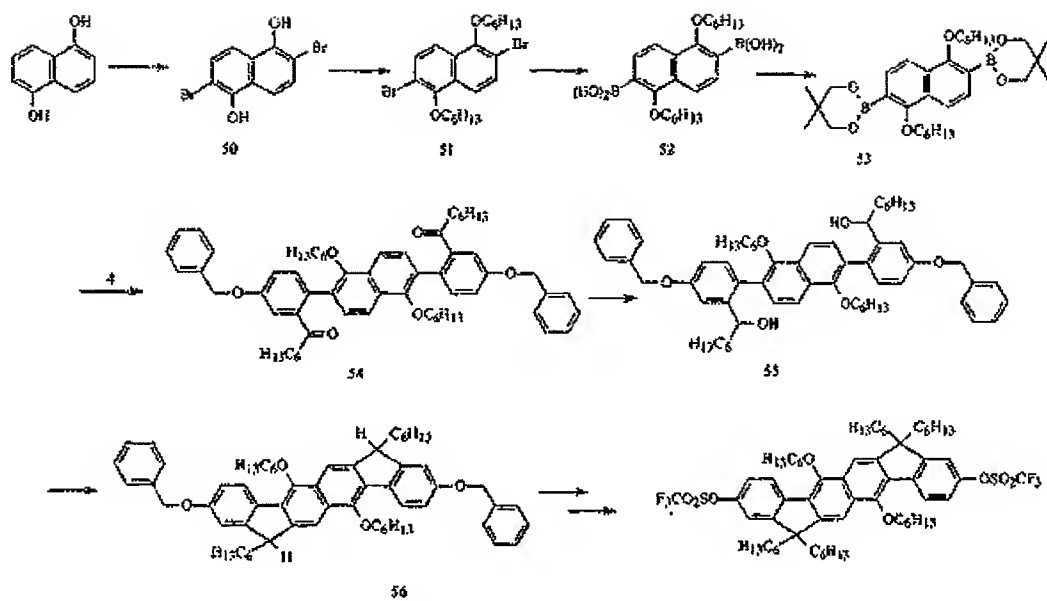
スキーム 4

【 0 3 2 0 】

(77)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

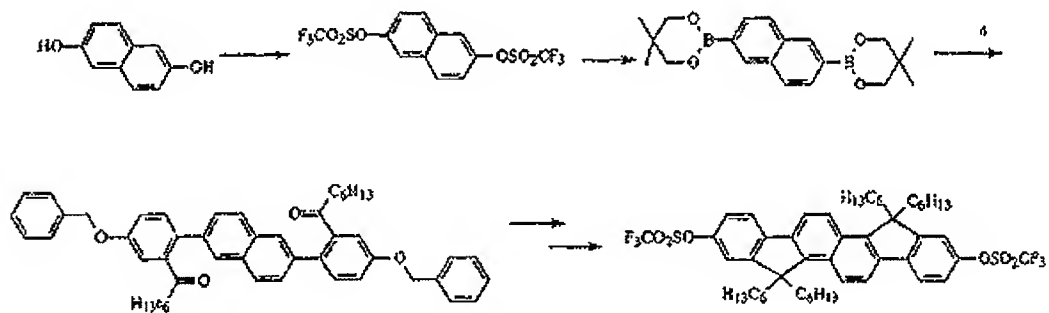
【化130】



スキーム 5

【0321】

【化131】



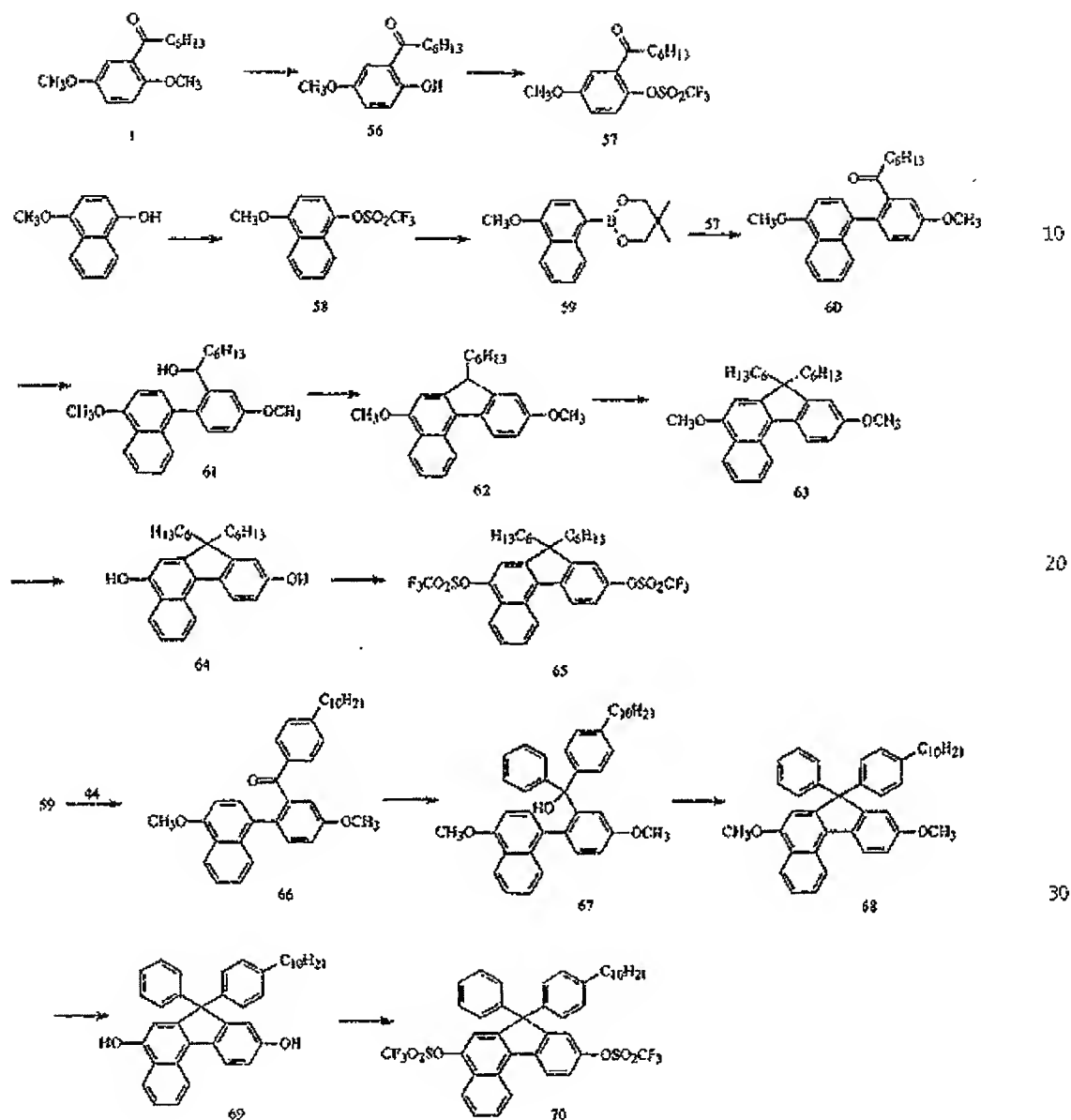
スキーム 6

【0322】

(78)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 3 2】



スキーム 7

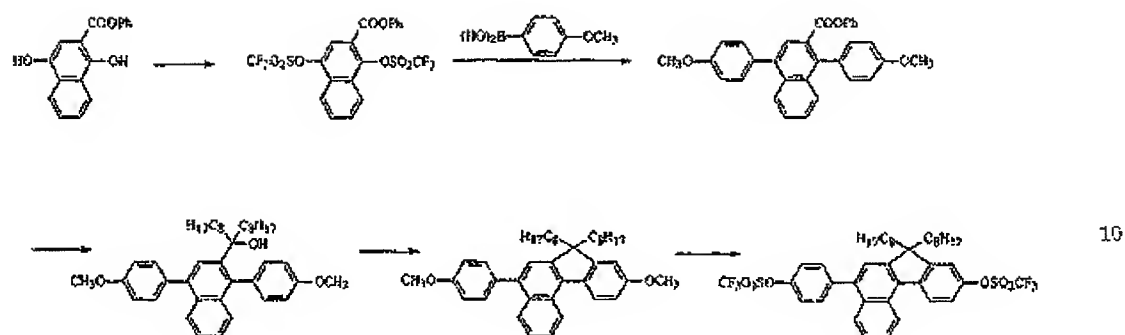
40

【 0 3 2 3】

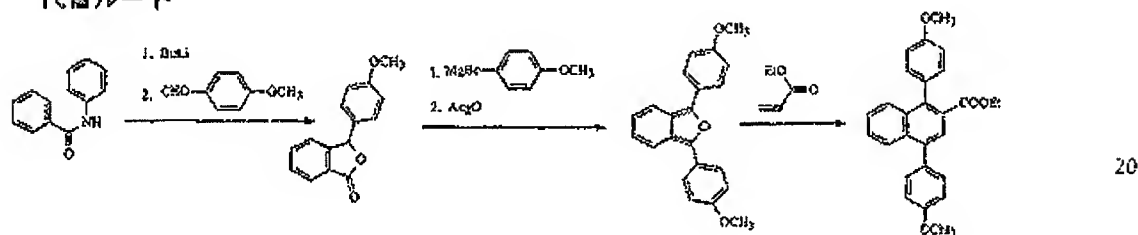
(79)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化 1 3 3】



代替ルート



スキーム 8

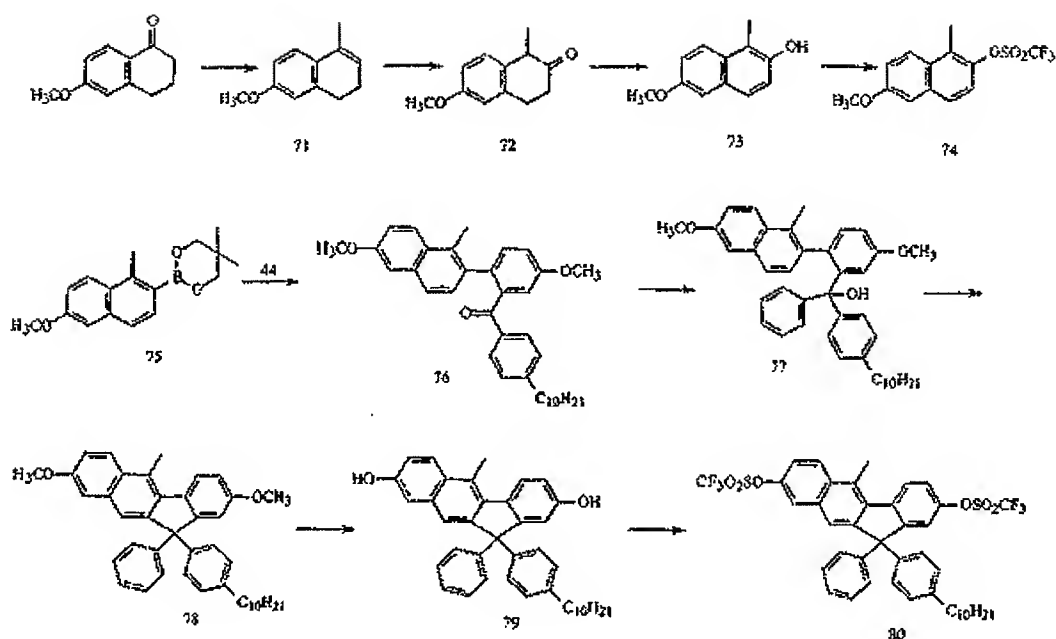
【 0 3 2 4】



(80)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

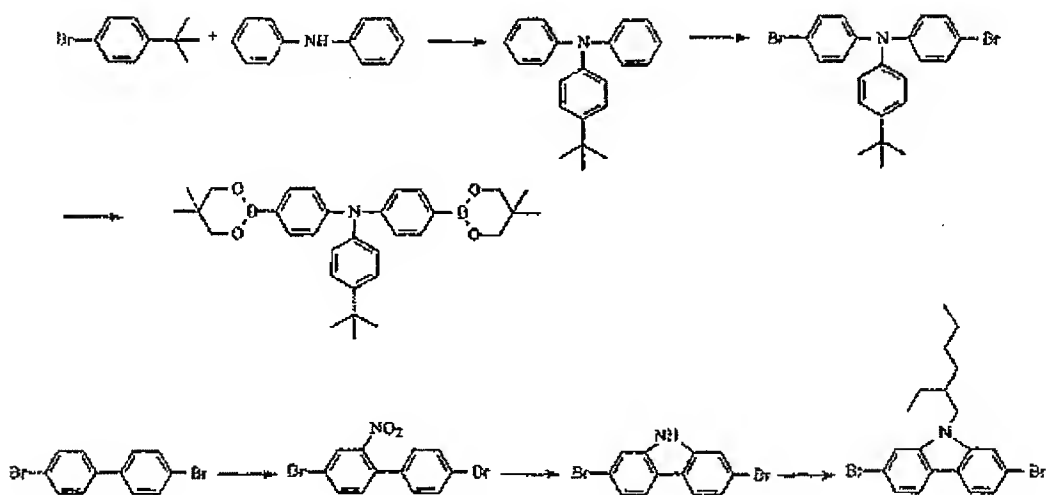
【化 1 3 4】



スキーム 9

【 0 3 2 5】

【化 1 3 5】



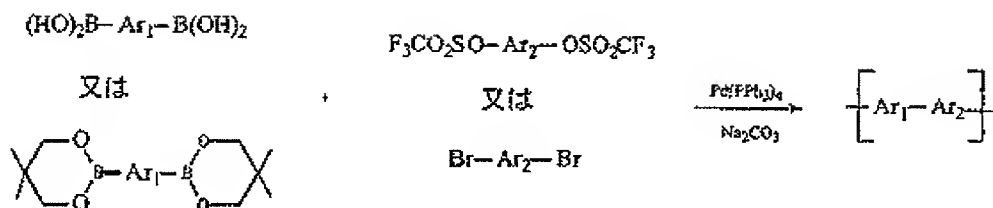
スキーム 10

【 0 3 2 6】

(81)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【化136】



10

スキーム11

【0327】

実施例1：化合物1(2,5-ジメトキシヘプタノフェノン)の合成

1,4-ジメトキシベンゼン(15.0g, 0.11 mol)を100mLの塩化メチレン中に溶解し、そして溶液を0℃まで冷却した。この溶液に塩化アンモニウム(17.37g, 0.13mol)を複数部分に分けて添加し、そしてその混合物を10分間にわたって攪拌した。付加的な漏斗を介して、塩化ヘプタノイル(17.75g, 0.12mol)を添加した。2時間後に反応が完了し、反応物を希HCl溶液で注意深く急冷した。有機相を分離し、希重炭酸ナトリウムで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。エーテル/ヘプタン(10/90)を溶離剤として使用したシリカゲル上のカラムによって、粗生成物を精製することにより、20.52gの純粋な生成物を透明油として提供した(収率75%)。FD-MS: 250(M<sup>+</sup>)。 20

【0328】

実施例2：化合物2(2,5-ジヒドロキシヘプタノフェノン)の合成

化合物1(10.0g, 0.040mol)を150mLのトルエン中に溶解した。この溶液には塩化アルミニウム(11.72g, 0.088mol)を複数部分に分けて添加した。反応物を80℃まで一晩にわたって加熱した。室温まで冷やした後、反応物を希HCl溶液中に注いだ。有機相を分離し、そして水性相を塩化メチレンで抽出した。合体された有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。ヘキサン/酢酸エチルからの再結晶化によって粗生成物を精製することにより、6.42gの純粋な生成物を黄色のフラフ状固形物として提供した(収率72%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.89(t, J=6.6 Hz, 3H), 1.28-1.39(m, 6H), 1.67-1.76(m, 2H), 2.91(t, J=7.5 Hz, 2H), 5.37(br, 1H), 6.87(d, J=8.9Hz, 1H), 7.03(dd, J<sub>1</sub>=8.9Hz, J<sub>2</sub>=3.0Hz, 1H), 7.22(d, J=3.0Hz, 1H), 12.06(s, 1H); FD-MS: 222(M<sup>+</sup>)。 30

【0329】

実施例3：化合物3(5-ベンジルオキシ-2-ヘプタノフェノン)の合成

化合物2(53.60g, 0.24mol)を500mLのアセトン中に溶解した。この溶液には無水炭酸カリウム(36.66g, 0.26mol)を添加した。混合物を10分間にわたって攪拌し、臭化ベンジル(45.37g, 0.26mol)を液滴状に添加した。反応物を一晩にわたって還流させた。室温まで冷やした後、反応物を濾過してアセトンを蒸発させた。残留物をエーテルで抽出し、そして硫酸マグネシウム上で乾燥させた。ヘプタン/酢酸エチル(98/2)を溶離剤として使用したシリカゲル上のカラムによって、粗生成物を精製した。さらにヘプタンから再結晶化させた後に、生成物を淡黄色固形物として得た(50.12g, 収率0.67%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.90(t, J=6.6 Hz, 3H), 1.32-1.39(m, 6H), 1.64-1.71(m, 2H), 2.88(t, J=7.5 Hz, 2H), 5.03(s, 2H), 6.91(d, J=9.0Hz, 1H), 7.15(dd, J<sub>1</sub>=9.0 Hz, J<sub>2</sub>=3.0Hz, 1H), 7.25(d, J=3.0Hz, 1H), 7.32-7.43(m, 5H), 11.99(s, 1H); FD-MS: 222(M<sup>+</sup>)。 40

【0330】

実施例4：化合物4の合成

50

(82)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

化合物3(50.0g, 0.16 mol)を塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液にトリエチルアミン(19.4g, 0.19mol)を添加し、続いてトリフラート無水物(54.2g, 0.19mol)をゆっくりと添加した。反応が完了するまで、混合物を数時間にわたって室温で撹拌した。反応物を水で急冷し、塩化メチレンで抽出し、そしてMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物を再結晶化させ、シリカゲルの短パッドに通し、そしてヘプタンから再結晶化させることにより、55.0gの純粋な生成物をフラフ状の白色粉末として提供した(収率77%)。FD-MS: 444(M<sup>+</sup>)。

### [0331]

実施例5: 化合物5(2-プロモ-6-ベンジルオキシナフタレン)の合成

6-プロモ-2-ナフトール(50.0g, 0.22mol)を150mLのDMF中に溶解し、そして炭酸カリウム(123.92g, 0.90mol)を添加した。混合物を10分間にわたって撹拌し、臭化ベンジル(95.84g, 0.56mol)を添加した。反応混合物を4時間にわたって90℃で加熱し、そして水中に注いだ。粗生成物を黄色粉末として捕集し、そしてエタノールからの再結晶化により精製することにより、68.05gの純粋生成物を、烺めきを放つ白色針状物(収率97%)として提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 5.17(s, 2H), 7.18(d, J=2.4 Hz, 1H), 7.25(dd, J<sub>1</sub>=8.9 Hz, J<sub>2</sub>=2.5Hz, 1H), 7.35-7.52(m, 6H), 7.60(d, J=8.8 Hz, 1 H), 7.67(d, J=8.9Hz, 1H), 7.92(d, J=1.6 Hz, 1H), <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 70.08, 107.09, 109.74, 117.15, 120.08, 127.56, 128.11, 128.42, 128.55, 128.64, 129.62, 130.09, 132.96, 136.57; FD-MS: 313(M<sup>+</sup>)。 10

### [0332]

実施例6: 化合物6(6-ベンジルオキシ-2-ナフタレンボロン酸)の合成 20

化合物5(15.65g, 0.050 mol)を200mLの無水THF中に溶解し、そして-78℃まで冷却した。この低温溶液にn-BuLi(30mL, ヘキサン中2.5M, 0.075mol)を液滴状に添加することにより、温度を-60℃未満に維持した。1時間後にホウ酸トリメチル(10.39g, 0.10mol)を添加し、反応物を3時間にわたって撹拌した。反応物を希HClによって急冷し、1時間にわたって室温で撹拌し、塩化メチレンで抽出した。有機相をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、そして濃縮した。粗生成物をトルエンから再結晶化させることにより、淡い灰色の固形物を提供した。この固形物をメタノール中で再び再結晶化させることにより不溶性副産物を除去した。純粋生成物を濾液から白色固形物として濃縮した(収率44%)。FD-MS: 278(M<sup>+</sup>)。

### [0333]

実施例7: 化合物7の合成 30

化合物4(24.16g, 0.054mol)及び化合物6(13.60g, 0.049mol)を100mLのトルエン及びNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の2M溶液(36mL, 0.072mol)中に溶解し、そして数滴の相間移動触媒Aquat 336を添加した。混合物を窒素で10分間にわたって泡形成し、そして触媒テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.85g, 1.5mol%)を添加した。反応物を105℃まで3時間にわたって加熱した。冷却後、有機相を分離し、水性相を塩化メチレンで抽出した。合体された有機相をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物をヘプタンから2回再結晶化させることにより、15.13gの純粋生成物を白色粉末として提供した(収率58%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.73(t, J=7.2 Hz, 3H), 0.92-0.97(m, 4H), 1.04-1.10(m, 2H), 1.35-1.40(m, 2H), 2.22(t, J=7.4 Hz, 2 H), 5.15(s, 2H), 5.21(s, 2H), 7.11-7.16(m, 2H), 7.26-7.52(m, 14H), 7.67(d, J=1.3Hz, 1H), 7.76(d, J=8.4Hz, 2H), <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 14.04, 22.36, 24.56, 28.59, 31. 40 35, 42.92, 70.06, 70.24, 106.87, 113.39, 117.12, 119.62, 127.12, 127.31, 127.37, 127.44, 127.96, 128.01, 128.53, 128.83, 129.51, 131.51, 135.40, 136.61, 142.18, 156.89, 157.82, 208.15; FD-MS: 528(M<sup>+</sup>)。

### [0334]

実施例8: 化合物8の合成

化合物7(11.20g, 0.021mol)を100mLの無水THF中に溶解し、0℃まで冷却した。窒素下でLAH(1.60g, 0.042mol)を複数部分に分けて添加した。添加後、反応物を15分間にわたって撹拌し、硫酸ナトリウム十水塩で注意深く急冷した。反応物を濾過し、そして沈殿した固形物を塩化メチレンで洗浄した。濾液を濃縮することにより、純粋生成物を定量的収率11.35gで提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.78(t, J=7.1 Hz, 3H), 1.11-1.69(m, 10H), 4. 50

(83)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

81-4.85(m, 1H, OH), 5.15(s, 2H), 5.21(s, 2H), 6.96(dd,  $J_1=8.5$  Hz,  $J_2=2.6$  Hz, 2H), 7.20-7.52(m, 14H), 7.65(s, 1H), 7.73(d,  $J=2.2$  Hz, 1H), 7.73-7.77(m, 1H),  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ): 14.00, 22.50, 25.81, 28.95, 31.60, 38.76, 70.07, 70.48, 106.97, 109.76, 111.76, 113.77, 119.47, 126.49, 127.55, 127.98, 128.03, 128.54, 128.59, 128.63, 128.79, 129.46, 131.37, 133.26, 133.54, 136.82, 143.92, 156.84; FD-MS: 530(M<sup>+</sup>).

【0335】

実施例9：化合物9の合成

化合物8(14.10g, 0.028mol)を100mLの塩化メチレン中に溶解し、0℃まで冷却した。この溶液に三フッ化ホウ素エーテル(5.9g, 0.042mol)を添加した。20分後に、反応物を飽和型重炭酸ナトリウム溶液で注意深く急冷した。有機相を分離し、そして水性相を塩化メチレンで抽出した。合体された有機相を $\text{MgSO}_4$ 上で乾燥させた。粗生成物をヘプタンから2回再結晶化させることにより、8.21gの生成物をオフホワイトの固形物として提供した(収率56%)。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0.72(t,  $J=7.1$  Hz, 3H), 0.80-0.83(m, 2H), 1.03-1.12(m, 6H), 2.02-2.14(m, 1H), 2.17-2.27(m, 1H), 4.26-4.29(m, 1H), 5.10(s, 2H), 5.14(s, 2H), 6.96(dd,  $J_1=8.3$  Hz,  $J_2=2.2$  Hz, 1H), 7.16-7.47(m, 14H), 7.59(d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 7.65-7.53(m, 2H), 7.93(d,  $J=8.7$  Hz, 1H),  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ): 14.00, 22.57, 24.41, 29.52, 31.52, 33.66, 47.10, 70.03, 70.40, 108.66, 111.51, 113.19, 118.79, 119.16, 119.70, 125.36, 126.83, 127.56, 127.60, 127.94, 128.01, 128.57, 128.61, 133.82, 135.35, 136.64, 136.93, 137.15, 142.34, 149.97, 155.86, 157.93; FD-MS: 512(M<sup>+</sup>).

【0336】

実施例10：化合物10の合成

化合物9(8.20g, 0.016mol)を16mLのDMSO中に懸濁させ、そして10分間にわたって窒素で泡形成することにより脱ガスした。この混合物に、3滴の相間移動試薬Aquat (登録商標) 336及び50%のNaOH水溶液(2.56g, 0.032mol)を窒素下で添加した。反応物は明るい橙色にすぐに変わった。次いで臭化n-ヘキシル(3.20g, 0.019mol)を液滴状に添加し、そして反応物を80℃まで加熱した。橙色は消え、そして反応物は淡黄色に、そして透明になった。20分後には、反応物を水中に注ぎ込み、エーテルで抽出した。合体された有機相を水で洗浄し、そして $\text{MgSO}_4$ 上で乾燥させた。溶剤除去後、純粋生成物を淡い褐色がかった黄色の油として得た(定量的収率)。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0.44-0.52(m, 4H), 0.76(t,  $J=7.1$  Hz, 6H), 0.94-1.12(m, 12H), 2.13-2.23(m, 2H), 2.42-2.52(m, 2H), 5.21(s, 2H), 5.24(s, 2H), 7.05(dd,  $J_1=8.2$  Hz,  $J_2=2.3$  Hz, 1H), 7.11(d,  $J=2.1$  Hz, 1H), 7.33-7.58(m, 14H), 7.68(d,  $J=8.2$  Hz, 1H), 7.76-7.84(m, 2H), 8.16(d,  $J=9.2$  Hz),  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ): 13.94, 22.50, 23.50, 29.54, 31.31, 40.52, 57.22, 69.97, 70.35, 108.93, 109.42, 112.98, 118.68, 118.82, 119.41, 124.78, 125.97, 127.01, 127.62, 127.91, 127.99, 128.52, 128.58, 134.22, 135.02, 136.94, 137.01, 137.09, 143.56, 153.66, 155.55, 158.24; FD-MS: 596(M<sup>+</sup>).

【0337】

実施例11：化合物11の合成

化合物10(9.55g, 0.016mol)を100mLの塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液に、三臭化ホウ素(6.05g, 0.024mol)を液滴状に添加した。30分後に、反応物を飽和型重炭酸ナトリウムで急冷した。水性層を塩化メチレンで抽出し、そして合体された有機層を水で洗浄し、そして $\text{MgSO}_4$ 上で乾燥させた。粗生成物を最小量の塩化メチレンで洗浄することにより、純粋生成物4.21gを淡褐色固形物として提供し、シリカゲル上のカラム・クロマトグラフィによって濾液を精製することにより、1.42gの生成物を提供した(総収率84%)。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 0.34-0.47(m, 4H), 0.69(t,  $J=7.0$  Hz, 6H), 0.90-1.05(m, 12H), 2.05-1.05(m, 12H), 2.05-2.13(m, 2H), 2.33-2.43(m, 2H), 4.78(br, 1H), 4.93(br, 1H), 6.82(dd,  $J_1=8.1$  Hz,  $J_2=2.3$  Hz, 1H), 6.90(d,  $J=2.2$  Hz, 1H), 7.15( $J_1=9.0$  Hz,  $J_2=2.3$  Hz, 1H), 7.24(d,  $J=2.4$  Hz, 1H), 7.57(d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 7.67(d,  $J=8.2$  Hz, 1H), 7.75(d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 8.06(d,  $J=9.1$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ): 13.93, 22.50, 23.51, 29.55, 31.34, 40.53, 109.45, 109.75, 111.37, 113.78, 117.60, 118.50

(84)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

85, 118.88, 119.61, 125.09, 126.58, 128.80, 128.80, 134.92, 143.47, 152.08, 154.80; FD-MS: 416(M<sup>+</sup>).

【0338】

実施例12: 化合物12の合成

化合物11(5.60g, 0.013mol)及びトリエチルアミン(3.56g, 0.035mol)を80mLの塩化メチレン中に溶解し、そしてこの溶液を0℃まで冷却した。トリフラート無水物(9.10g, 0.032mol)をゆっくりと添加した。30分後に、反応物を水によって急冷し、そして水性層を塩化メチレンで抽出した。合体された有機層を水で洗浄し、そしてMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物をヘプタンから再結晶化させることにより、7.12gの純粋生成物を淡いクリーム色の針状物(収率79%)として提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.30–0.40(m, 4H), 0.69(t, J = 6.9 Hz, 6H), 0.88–1.04(m, 12H), 2.17–2.67(m, 2H), 2.38–2.48(m, 2H), 7.31–7.34(m, 2H), 7.48(dd, J<sub>1</sub> = 9.2 Hz, J<sub>2</sub> = 2.5 Hz, 1H), 7.83(d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.87(d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.91–7.98(m, 2H), 8.25(d, J = 9.3 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 13.80, 22.32, 23.40, 29.22, 31.15, 40.03, 58.08, 115.56, 120.12, 120.23, 120.27, 120.76, 120.98, 125.93, 128.91, 129.10, 133.98, 138.58, 140.81, 145.08, 146.56, 149.20, 154.48; FD-MS: 680(M<sup>+</sup>).

【0339】

実施例13: 化合物13の合成

化合物12(1.81g, 0.003mol)、ビス(ネオペンチルグリコラト)ニホウ素(1.31g, 0.006mol)及び酢酸カリウム(1.55g, 0.016mol)を15mLのジオキサン中で混合した。混合物を5分間にわたって窒素で泡形成し、そして触媒ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウムクロリド(Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)(70mg, 0.03mol%)及び配位子dppf(40mg, 0.03mol%)を添加した。反応物を窒素下で一晩にわたって80℃で加熱した。反応物を塩化メチレン及び水で抽出し、粗生成物をシリカゲルの短カラムに通すことにより、1.31gの純粋生成物を淡黄色の発泡体(収率82%)を提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): 0.26–0.40(m, 4H), 0.66(t, J = 7.0 Hz, 6H), 0.83–0.98(m, 12H), 1.07(s, 12H), 2.21–2.31(m, 2H), 2.42–2.52(m, 2H), 3.83(s, 4H), 3.84(s, 4H), 7.75(d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.83(d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.85–7.92(m, 4H), 8.18(d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.44(s, 1H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 13.91, 21.95, 22.04, 22.49, 23.48, 29.54, 31.31, 31.92, 31.97, 40.09, 57.31, 72.35, 72.44, 109.77, 118.47, 122.62, 127.10, 129.00, 130.06, 131.75, 132.61, 133.18, 136.64, 139.72, 144.00, 144.78, 151.40; FD-MS: 608(M<sup>+</sup>).

【0340】

実施例14: 化合物14(2,6-ジヘキシルオキシナフタレン)の合成

2,6-ジヒドロキシナフタレン(30.0g, 0.19mol)を、DMF 400mL中の炭酸カリウム(129.6g, 0.94mol)の存在において、臭化n-ヘキシル(68.06g, 0.41mol)と、95℃で3時間にわたって反応させた。反応物を700mLの水中に注ぎ、そして沈殿物を濾過し、水及びメタノールで洗浄し、そして乾燥させた。粗生成物をエタノールから再結晶化させることにより、54.5g(収率88%)の純粋生成物を白色結晶として提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.91(t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.32–1.40(m, 8H), 1.44–1.54(m, 4H), 1.77–2.86(m, 4H), 4.02(t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.06–7.12(m, 4H), 7.60(d, J = 8.8 Hz, 2H); M.p. 78–79℃; FD-MS: 328(M<sup>+</sup>).

【0341】

実施例15: 化合物15の合成

化合物14(25.5g, 0.078mol)を250mLの塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液に、塩化アルミニウム(12.7g, 0.085mol)を複数部分に分けて添加し、そして付加的な漏斗を介して塩化ヘプタノイル(12.4g, 0.093mol)を添加した。反応物をTLClによってモニタリングし、そして2N HCl溶液で注意深く急冷した。反応物を塩化メチレンで抽出し、そして合体された有機相をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物をヘプタンから再結晶化することにより、25.4g(収率74%)を淡黄色の粉末として提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.77–0.85(m, 9H), 1.21–1.39(m, 18H), 1.61–1.76(m, 6H), 2.84(t, J = 7.4 Hz, 2H), 3.91–4.00(m, 4H), 6.98(d, J = 2.4 Hz, 1H); 7.04(dd, J<sub>1</sub> = 9.1 Hz, J<sub>2</sub> = 2.4 Hz, 1H),

(85)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

7.09 (d, J= 9.1 Hz, 1H), 7.48(d, J= 9.2 Hz, 1H), 7.61(d, J= 9.1 Hz, 1H); FD-MS: 440(M<sup>+</sup>).

【0342】

実施例16：化合物16の合成

化合物15(20.0g, 0.045mol)を200mLの塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液に、三臭化ホウ素(34.45g(13.0mL), 0.14mol)をゆっくりと添加した。反応物を1時間にわたって攪拌し、そして飽和型NaHCO<sub>3</sub>で注意深く急冷した。反応物を塩化メチレンで抽出し、そして合体された有機相をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物をヘプタンから再結晶化することにより、10.2g(収率83%)の純粋生成物を黄色固形物として提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.85(t, J= 7.0 Hz, 3H), 1.29–1.35(m, 6H), 1.77–1.84(m, 2H), 3.13(t, J= 7.4 Hz, 2H), 5.04(br, 1H), 7.10–7.19(m, 3H), 7.72(d, J= 9.9 Hz, 1H), 7.94(d, J= 9.3 Hz, 1H), 12.75(s, 1H); FD-ES: 273(M+1)<sup>+</sup>.

【0343】

実施例17：化合物17の合成

化合物16(30.02g, 0.11mol)を200mLのアセトン中に溶解した。この溶液に、炭酸カリウム(38.05g, 0.28mol)及び触媒量の18-クラウン-6を添加した。混合物を5分間にわたって攪拌し、そして臭化ベンジル(47.2g, 0.28mol)を添加した。反応物を2時間にわたって還流温度まで加熱し、次いで溶剤を除去した。残留物を塩化メチレン/水で抽出した。ヘプタンを使用して再結晶化させることにより、純粋生成物を得た(40.1g, 収率80%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.72(t, J= 7.4 Hz, 3H), 1.12–1.19(m, 6H), 1.52–1.61(m, 2H), 2.78(t, J= 7.5 Hz, 2H), 5.01(s, 2H), 5.04(s, 2H), 7.03(d, J= 2.5 Hz, 1H), 7.09(d, J= 9.4 Hz, 1H), 7.10(d, J= 9.1 Hz, 1H); 7.18–7.34(m, 10H), 7.46(d, J= 9.2 Hz, 1H), 7.56(d, J= 9.1 Hz, 1H); FD-ES: 453(M+1)<sup>+</sup>.

【0344】

実施例18：化合物18の合成

化合物17(16.0g, 0.035mol)を200mLのトルエン中に溶解した。この溶液に、無水臭化マグネシウム/エーテル複合体(9.12g, 0.035mol)を添加した。反応物を一晩にわたって還流した。反応物を冷却し、そして水を添加した。有機相を分離し、そして水性相をエーテルで抽出した。そして合体された有機相をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。ヘプタン/エーテルを溶離剤として使用したシリカゲル上のカラム・クロマトグラフィによって、純粋生成物を得た(11.5g, 収率90%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.85(t, J= 7.0 Hz, 3H), 1.29–1.35(m, 6H), 1.77–1.84(m, 2H), 3.08(t, J= 7.4 Hz, 2H), 5.11(s, 2H), 7.93–7.46(m, 8H), 7.68(d, J= 9.1 Hz, 1H), 7.92(d, J= 9.2 Hz, 1H), 12.74(s, 1H); FD-MS: 362(M<sup>+</sup>).

【0345】

実施例19：化合物19の合成

化合物18(3.02g, 0.0083mol)を30mLの塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液に、トリエチルアミン(1.01g, 0.0099mol)を添加し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(2.85, 0.01mol)を液滴状に添加した。20分後、反応物を水によって急冷し、塩化メチレンで抽出した。短シリカゲル・カラムに通すことにより、純粋生成物を得た(4.0g、定量的収率)。FD-MS: 494(M<sup>+</sup>).

【0346】

実施例20：化合物20の合成

化合物6(9.27g, 0.033mol)及び化合物19(15.0g, 0.030mol)を150mLのトルエン中に溶解した。この溶液に、2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30mL, 0.060mol)及び一滴の相間移動試薬Aliquat 336を添加した。混合物を窒素で10分間にわたって泡形成し、そして触媒Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.52g, 1.5mol%)を添加した。反応物を105℃まで3時間にわたって加熱し、そして冷却した。反応物を塩化メチレンで抽出し、合体された有機相をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物をヘプタンから再結晶化させることにより、10.34gの純粋生成物を淡黄色固形物として提供した(収率60%)。FD-MS: 578(M<sup>+</sup>).

【0347】

(85)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

## 実施例21：化合物21の合成

化合物20(1.0g, 1.7mmol)を10mLの無水THF中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この低温溶液に、 $\text{LiAlH}_4$  (0.10g, 2.6mmol)を添加した。反応物を20分間にわたって攪拌し、硫酸ナトリウム十水塩で急冷し、次いで濾過した。沈殿物を塩化メチレンで徹底的に洗浄した。濾液を蒸発させることにより、0.81g(収率81%)の純粋生成物を黄色固形物として提供した。FD-MS: 580(M<sup>+</sup>)。

【0348】

## 実施例22：化合物22の合成

化合物21(8.85g, 0.015mol)を塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液に、液滴状にトリフルオロ酢酸(2.47g, 0.022mmol)を添加した。20分後、反応物を水で急冷し、そして塩化メチレンで抽出した。ヘプタンから粗生成物を再結晶化することにより、純粋生成物を得て、白色のバルブ状の固形物(6.36g, 収率75%)を提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.32-0.37(m, 2H), 0.61(t, J=7.0 Hz, 3H), 0.83-0.92(m, 4H), 1.26-1.38(m, 2H), 2.53-2.55(m, 2H), 4.86(br, 1H), 5.21(s, 4H), 7.25-7.53(m, 17H), 7.68(d, J= 8.3 Hz, 1H), 7.92(d, J= 8.3Hz, 1H), 8.09(d, J=8.8 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 13.87, 22.42, 29.38, 31.29, 33.79, 46.36, 70.06, 108.61, 118.85, 119.26, 125.45, 125.81, 126.73, 127.62, 128.03, 128.63, 133.96, 136.94, 137.77, 143.45, 155.95; FD-MS: 562(M<sup>+</sup>)。

【0349】

## 実施例23：化合物23の合成

化合物22(1.0g, 1.78mmol)を2mLのDMSO中に懸濁させた。5分間にわたって窒素で泡形成することにより、懸濁液を脱ガスし、そして50%のNaOH水溶液(0.28g, 3.56mmol)及び一滴の相間移動試薬Aliquat (登録商標) 336を添加し、続いて臭化n-ヘキシル(0.35g, 2.13mmol)をゆっくりと添加した。反応物は、NaOHを添加すると明るい橙色になり、臭化n-ヘキシルを添加すると、淡黄色に変化した。反応物を80℃まで20分間にわたって加熱し、その間に反応物は透明の淡黄色溶液になった。反応物を水中に注ぎ、エーテルで抽出し、そして乾燥させることにより、定量的な純粋生成物をオフホワイト固形物として提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.21-0.25(m, 4H), 0.59(t, J=7.0 Hz, 6H), 0.74-0.92(m, 8H), 1.26-1.34(m, 4H), 2.65-2.70(m, 4H), 5.19(2, 4H), 7.30-7.44(m, 10H), 7.51(d, J= 7.2 Hz, 4H), 7.77(d, J= 8.3Hz, 2H), 7.90(d, J=8.3 Hz, 2H), 8.30(d, J=9.2 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 13.83, 22.36, 23.54, 29.39, 31.15, 40.12, 59.95, 69.99, 109.15, 118.58, 118.77, 124.67, 125.38, 127.11, 127.64, 128.01, 128.60, 134.65, 136.92, 137.48, 145.14, 155.54; FD-MS: 646(M<sup>+</sup>)。

【0350】

## 実施例24：化合物24の合成

化合物23(1.0g, 1.5mmol)を30mLの塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液に、液滴状に三臭化ホウ素(0.85g, 3.4mmol)を添加した。30分後、反応物を飽和型重炭酸ナトリウムで急冷した。水性層を塩化メチレンで抽出し、合体された有機層を水で洗浄し、そしてMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物を最小量の塩化メチレンで洗浄することにより、0.41gの純粋生成物を淡褐色固形物として提供し、そしてエーテル/ヘプタンを溶離剤として使用したシリカゲル上のカラム・クロマトグラフィによって、濾液を精製して、0.19gの生成物を提供した(総収率74%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.18-0.28(m, 4H), 0.60(t, J=7.0 Hz, 6H), 0.74-0.98(m, 8H), 1.12-1.31(m, 4H), 2.63-2.68(m, 4H), 5.08(br, 2H), 7.20(dd, J<sub>1</sub>= 9.1 Hz, J<sub>2</sub>= 2.6 Hz, 2H), 7.30(d, J= 2.6 Hz, 2H), 7.73(d, J= 8.4 Hz, 2H), 7.89(d, J= 8.4 Hz, 2H); FD-MS: 466(M<sup>+</sup>)。

【0351】

## 実施例25：化合物25の合成

化合物24(1.0g, 2.14mmol)を塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液に、トリエチルアミン(0.54g, 5.36mmol)を添加し、続いて、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(1.51g, 5.36mmol)をゆっくりと添加した。反応物を室温で30分間にわた

(87)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

って攪拌し、そして水で急冷した。反応物を塩化メチレンで抽出し、そして有機相をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物をヘプタンから再結晶化することにより、純粋生成物1.1gを淡黄色の結晶として提供した(収率70%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.13–0.23(m, 4H), 0.59(t, J=7.0 Hz, 6H), 0.74–0.89(m, 12H), 2.66–2.72(m, 4H), 7.50(dd, J<sub>1</sub>=9.3 Hz, J<sub>2</sub>=2.5 Hz, 2H), 7.90(d, J=2.6 Hz, 2H), 7.97(d, J=8.4 Hz, 2H), 8.09(d, J=8.4 Hz, 2H), 8.44(d, J=9.4 Hz, 2H); 13.74, 22.24, 23.39, 29.13, 31.04, 40.06, 60.53, 119.88, 120.07, 121.18, 125.61, 128.59, 128.81, 133.98, 139.87, 145.87, 146.25, FD-MS: 730(M<sup>+</sup>)。

## 【0352】

実施例26：化合物26の合成

10

化合物22(7.0g, 12.46mmol)を15mLのDMSO中に懸濁させた。5分間にわたって窒素で泡形成することにより、懸濁液を脱ガスし、そして50%のNaOH水溶液(1.96g, 24.92mmol)及び3滴の相間移動試薬Aliquat (登録商標) 336を添加し、続いて臭化2-エチルヘキシル(2.89g, 14.94mmol)をゆっくりと添加した。反応物は、NaOHを添加すると明るい橙色になり、臭化2-エチルヘキシルを添加すると、淡黄色に変化した。反応物を80℃まで20分間にわたって加熱し、その間に反応物は透明の淡黄色溶液になった。反応物を水中に注ぎ、エーテルで抽出し、そして乾燥させることにより、定量的な6.8gの純粋生成物を淡黄色の粘性油として提供した(収率92%)。FD-MS: 674(M<sup>+</sup>)。

## 【0353】

実施例27：化合物27の合成

20

化合物26(8.0g, 11.87mmol)を塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液に、液滴状に三臭化ホウ素(7.47g, 29.68mmol)を添加した。反応物を20分間にわたって攪拌し、そして飽和型Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液で急冷し、そして塩化メチレンで抽出した。1/1の塩化メチレン/ヘプタンを溶離剤として使用したシリカゲル上のカラム・クロマトグラフィによって、粗生成物を精製して、純粋生成物3.5gを淡褐色固形物として提供した(収率60%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.16–0.87(m, 26H), 2.62–2.67(m, 4H), 7.20(dd, J<sub>1</sub>=9.1 Hz, J<sub>2</sub>=1.3 Hz, 2H), 7.28(d, J=2.6 Hz, 2H), 7.73(d, J=8.3 Hz, 2H), 7.88(dd, J<sub>1</sub>=8.3 Hz, J<sub>2</sub>=1.2 Hz, 2H), 8.28(dd, J<sub>1</sub>=9.1 Hz, J<sub>2</sub>=2.6 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 10.34, 13.86, 13.96, 22.46, 22.55, 23.25, 26.51, 27.70, 29.42, 31.22, 32.79, 35.64, 41.18, 43.51, 59.70, 111.47, 111.50, 131.31, 117.33, 117.36, 118.76, 125.35, 125.4 30 7, 125.54, .61, 126.68, 126.73, 134.53, 134.62, 137.25, 137.32, 145.34, 145.46, 151.85; FD-MS: 494(M<sup>+</sup>)。

## 【0354】

実施例28：化合物28の合成

化合物27(3.50g, 7.1mmol)を100mLの塩化メチレン中に溶解し、そして0℃まで冷却した。この溶液に、トリエチルアミン(1.43g, 14.1mmol)を添加し、続いて、トリフル酸無水物(4.41g, 15.6mmol)をゆっくりと添加した。反応物を室温で20分間にわたって攪拌し、そして水で急冷した。反応物を塩化メチレンで抽出し、そして有機相をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。塩化メチレン/ヘプタン(5/95)を溶離剤として使用したシリカゲル上のカラム・クロマトグラフィによって、粗生成物を精製して、純粋生成物2.35gを淡いクリーム色の固 40 形物として提供した(収率44%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.11–1.26(m, 26H), 2.67–2.71(m, 4H), 7.50(d, J=9.4 Hz, 2H), 7.89(d, J=2.4 Hz, 2H), 7.97(d, J=8.4 Hz, 2H), 8.08(d, J=8.4 Hz, 2H), 8.45(d, J=9.3 Hz, 1H), 8.47(d, J=9.3 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 10.12, 13.50, 13.66, 22.23, 22.36, 22.72, 23.09, 26.56, 27.54, 29.09, 31.03, 32.79, 35.76, 40.96, 43.36, 60.27, 119.74, 120.09, 121.05, 121.13, 126.09, 128.87, 128.9 7, 133.94, 133.99, 139.91, 139.93, 146.22, 146.33, 146.37, 146.38; FD-MS: 758(M<sup>+</sup>)。

## 【0355】

実施例29：化合物29の合成

500mL丸底フラスコに、200mLの塩化メチレン及びフェニルデカン(37.6g, 0.17mol)を添 50



(88)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

加した。溶液を0℃まで冷却し、そして塩化アンモニウム(18.4g, 0.14mol)を複数部分に分けて添加し、続いて、塩化o-プロモベンズイル(25.2g, 0.11mol)をゆっくり添加した。反応が完了するまで、反応物を室温で撹拌し、そして0℃まで冷却し、そして2N HCl溶液で注意深く急冷した。反応物を塩化メチレンで抽出し、そして合体された有機相をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物をシリカゲル上のカラムによって精製することにより、41.6gの純粋生成物を透明油として提供した(収率90%)。FD-MS: m/z 401(M<sup>+</sup>)。

## 【0356】

実施例30: 化合物30(4-(2-エチルヘキシルオキシ)-プロモベンゼン)の合成

1L丸底フラスコに、4-プロモフェノール(60.0g, 0.35mol)、炭酸カルシウム(52.7g, 0.38mol)、臭化2-エチルヘキシル(73.7g, 0.38mol)及びDMF 200mLを添加した。反応混合物を窒素下で一晩にわたって90℃で撹拌した。反応物を水中に注ぎ、そしてエーテルで3回抽出し、そして合体された有機相を水で3回洗浄し、そしてMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。溶剤を除去したあと、粗生成物を淡褐色の液体として得た。エーテル/ヘキサン(10/90)を溶離剤として使用したシリカゲル上のカラム・クロマトグラフィによって、純粋生成物を淡黄色の液体として得た(71.2g, 収率72%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.88-0.93(m, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.46(m, 8H), 1.65-1.74(m, 1H), 3.78(d, J= 5.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.76(d, J= 8.9 Hz, 2H), 7.33(d, J= 8.9 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 11.08, 14.08, 23.03, 23.80, 29.05, 30.46, 39.29, 70.72, 112.42, 116.29, 132.11, 158.47; FD-MS: m/z 285 (M<sup>+</sup>)。 10

## 【0357】

実施例31: 化合物31(2,6-ビス(t-ブチルジメチルシリルオキシ)アントラキノン)の合成 20

2L丸底フラスコに、2,6-ジヒドロキシアントラキノン(80.0g, 0.33mol)、イミダゾール(108.8g, 1.6mol)、塩化t-ブチルジメチルシリル(115.5g, 0.77mol)及びDMF 600mLを添加した。この暗赤色混合物を3時間にわたって90℃まで加熱した。TLCが反応の完了を示した。反応物を冷まし、2Lの冷水中に注いだ。暗緑色針状沈殿物を濾過し、そして水及びメタノールで洗浄した。暗緑色結晶をエーテル中に溶解し、黒色の不溶性部分を濾過した。明黄色の濾液を濃縮し、そして粗生成物を沸騰中のメタノール中に懸濁させて濾過することにより、85.1gの純粋生成物を黄色の絹状結晶として提供した(収率54%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0.28(s, 12H), 1.00(s, 18H), 7.14(dd, J<sub>1</sub>= 8.5 Hz, J<sub>2</sub>= 2.5 Hz, 2H), 7.64(d, J= 2.5 Hz, 2H), 8.17(d, J= 8.5 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): -4.36, 25.53, 117.35, 125.34, 127.57, 129.73, 135.73, 161.26, 182.17; M.p. 131-133℃; FD-MS: m/z 468 (M<sup>+</sup>)。 30

## 【0358】

実施例32: 化合物32(2,6-ジヒドロキシ-9,10-ジ(4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)アントラセン)の合成

化合物30(18.3g, 0.064mol)を60mLの無水THF中に溶解し、そして-78℃まで冷却した。この溶液にn-BuLi(ヘキサン中2.5M, 25.6mL, 0.064mol)をゆっくりと添加して、-60℃未満の温度を維持した。添加後、橙-黄色の溶液を1時間にわたって-78℃で撹拌した。化合物31(10.0g, 0.021mol)を30mLの無水THF中に溶解し、そして上記冷却された溶液に液滴状に添加した。TLC分析は、3時間後に反応の完了を示した。反応物を僅かに加熱し、そしてHI溶液(水中47%, 39mL, 0.21mol)をゆっくりと添加することにより、反応物を急冷し、そしてTBDMS基を脱保護した。濃い褐色の反応物を10分間にわたって還流温度まで加熱し、そして溶剤のほとんどを還元圧力下で除去した。次いで、反応混合物を塩化メチレンで3回抽出した。合体有機相を、飽和型メタ重硫酸ナトリウム溶液、水及びブラインで洗浄し、そしてMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物を褐色の粘性油として得、そして15/85エーテル/ヘキサンを溶離剤として使用したシリカゲル上のカラム・クロマトグラフィによって精製した。純粋生成物を、淡緑-黄色の固形物5.5g(収率42%)として得た。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.92-1.01(m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.46(m, 16H), 1.77-1.86(m, 2H), 3.96(d, J=5.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.93(s, br, 2H, OH), 6.91(d, J=2.3 Hz, 2H), 6.95(dd, J<sub>1</sub>= 9.5 Hz, J<sub>2</sub>= 2.4 Hz, 2H), 7.09(d, J=8.6 Hz, 4H, フェニル), 7.31(d, J=8.6 Hz, 4H, フェニル), 7.60(d, J=9.4 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 11.17, 14.13, 23.09, 23.91, 29.13, 30.58, 39. 50

(89)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

46, 70.62, 106.88, 114.49, 118.59, 127.33, 129.00, 129.93, 131.02, 132.21, 151.75, 158.72; M.p. 195–197°C; FD-MS: m/z 618 (M<sup>+</sup>).

【0359】

実施例33: 化合物33(2,6-ジ(トリフラー)ト)-9,10-ジ(4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)アントラセン)の合成

化合物32(4.5g, 0.007mol)を50mLの乾燥ピリジン中に溶解し、そして0°Cまで冷却した。この赤褐色溶液に、トリフラー無水物(6.2g, 0.022mol)を添加した。暗緑色反応物は室温で20分間にわたって攪拌した。TLCは反応の完了を示した。反応物を水中に注ぎ、そしてエーテル(3x200mL)で抽出した。合併有機相を2N HCl(2x200mL)で洗浄し、そしてMgSO<sub>4</sub>上で乾燥させた。粗生成物を、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ヘキサン(10/90)を使用したシリカゲル上のカラ  
ム・クロマトグラフィによって精製し、これにより青色蛍光の黄色の結晶生成物5.9g(収  
率92%)を提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0.94–1.04(m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.38–1.60(m, 16H),  
1.81–1.88(m, 2H), 4.01(d, J=5.7Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.16(d, J=8.5 Hz, 4H, フェニル), 7  
.25(dd, J<sub>1</sub>= 9.5 Hz, J<sub>2</sub>= 2.4 Hz, 2H), 7.35(d, J=8.5 Hz, 4H, フェニル), 7.66(d, J=2.3  
Hz, 2H), 7.88(d, J=9.5 Hz, 2H); M.p. 103–104°C; FD-MS: m/z 882 (M<sup>+</sup>).

【0360】

実施例34: 化合物34(2,6-ジ(2,2-ジメチルトリメチレンジボロネート)-9,10-ジ(4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル)アントラセン)の合成

化合物33(4.1g, 0.005mol)、ビス(ネオペンチルグリコラト)ニホウ素(2.3g, 0.01mol)及び1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)ジクロロパラジウム(II)/ジクロロメ  
タン錯体(0.23g, 化合物33に対して6mol%)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセ  
ン(0.15g, 化合物33に対して6mol%)、及び酢酸カリウム(2.7g, 0.028mol)を50mLのジオキ  
サンと混合した。混合物を10分間にわたって窒素で泡形成し、そして一晩にわたって80°C  
まで加熱した。反応物を冷却し、そして氷水50mLを添加した。形成された褐色沈殿物を濾  
過し、水及びヘキサンで洗浄した。褐色がかった黄色の固形物をエーテル中に溶解し、水  
(5 x 100mL)で洗浄することにより、副産物ネオペンチルグリコールを除去して3.3gの生  
成物を、淡い褐色がかった黄色の固形物(収率88%)として提供した。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm  
: 0.94–1.04(m, 24H, CH<sub>3</sub>), 1.21–1.43(m, 16H), 1.80–1.88(m, 2H), 3.72(s, 8H), 4.02  
(d, J=5.7Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 7.14(d, J=8.5 Hz, 4H, フェニル), 7.38(d, J=8.5 Hz, 4H, フェ  
ニル), 7.62–7.70(m, 4H), 8.28(s, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): 11.24, 14.16, 21.95, 23.12  
, 23.95, 29.20, 30.64, 31.83, 39.57, 70.71, 72.24, 114.38, 126.02, 128.25, 130.2  
0, 130.98, 131.26, 132.38, 132.49, 134.41, 134.52, 137.47, 158.59; M.p. 191–193  
°C; FD-MS: m/z 810 (M<sup>+</sup>).

【0361】

ポリマーの合成

実施例35: スズキ・カップリング反応を介したポリマーの一般的な合成手順

等モルの芳香族二臭化物又はジトリフラー及び芳香族ニホウ素化合物、並びに相間  
移動試薬Aliquat (登録商標) 336(モノマーに対して0.10当量)をトルエン中に溶解した(水  
に対するトルエンの比(v/v)は約3/1である)。この溶液に、2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液(モノマー  
に対して3.3当量)を添加した。反応混合物を乾燥窒素で15分間にわたって泡形成し、触媒  
触媒テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(モノマーに対する0.03当量)を添加  
した。反応物を12–24時間にわたって強力な還流下で加熱し、そしてプロモ基のエンドキ  
ャップのために少量のフェニルボロン酸を添加した。反応物を5時間にわたって加熱し、  
そしてプロモベンゼンを添加することにより、ボロネート基をエンドキャップした。反応  
物をさらに4時間にわたって加熱し、次いで200mLのメタノール中に注ぎ込んだ。沈殿ポリ  
マーをメタノール、希HCl溶液で洗浄し、そして乾燥させた。ポリマーをジエチルジチオ  
カルバミン酸塩で2回処理した。すなわちポリマーをトルエン中に溶解し、ジエチルジチ  
オカルバミン酸ナトリウム水溶液(10mLの水に1g)を添加し、そして混合物を一晩にわた  
って60°Cで窒素下で攪拌した。トルエン層を分離し、濃縮し、そしてポリマーをメタノール  
中に2回沈殿させた。ポリマーを一晩にわたってソックスレー装置を用いてアセトンで抽

(90)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

出することにより、オリゴマーを除去することができる。ポリマーを45℃で真空下で乾燥させた。

【0362】

ELデバイスの製作及び性能

実施例36

本発明の要件を満たすELデバイスを下記のように構成した。有機EL媒質は、本発明に記載された有機化合物から成る単層を有する。

【0363】

a) インジウム-錫-酸化物(ITO)がコーティングされたガラス基板を連続して、商業的な洗剤中で超音波処理し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気中で脱脂し、そして紫外線及びオゾンに数分間にわたって暴露した。 10

【0364】

b) PEDOTの水溶液(水中1.3%、H. C. Stark製のBaytron P Trial Product AI 4083)を、制御されたスピン速度でITO上にスピンコートすることにより、500オングストロームの厚さを得た。コーティングを10分間にわたって110℃で炉内でベーキングした。

【0365】

c) 化合物のトルエン溶液(溶剤30mL中の300mg)を、0.2 $\mu$ mテフロン(登録商標)・フィルターを通して濾過した。この溶液を次いで、制御されたスピン速度でPEDOT上にスピンコートした。膜厚は500~700オングストロームであった。

【0366】

d) 有機薄膜の上側に、15オングストロームのCsF塩、続いて2000オングストロームの原子比10:1のMg及びAgから成るカソード層をデポジットした。 20

【0367】

上記順序によってELデバイスのデポジションを完成させた。次いでデバイスを、周囲環境に対する保護のために、乾燥グローブボックス内で気密パッケージした。

【0368】

表1は、本発明において製造されたポリマーの特徴を要約している。吸収(AB)スペクトル及びフォトルミネッセンス(PL)スペクトルをポリマーの希薄溶液及び固形薄膜から得、そしてELスペクトルをITO/PEDOT/有機化合物/CsF/Mg:Ag ELデバイスから得た。ELデバイスの製作を実施例36に示す。図2は化合物231のAB及びPLスペクトルを、そして図5は化合物206のAB及びPLスペクトルを示す。図3は化合物231のELスペクトルを、そして図6は化合物206のELスペクトルを示す。そして化合物231及び206のELデバイスの電圧-電流特性を、それぞれ図4及び図7に示す。 30

【0369】

(91)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【表 1】

表 1 : 実施例によるポリマーの特性

化合物	M <sub>w</sub> <sup>a</sup>	PDI	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	UV <sup>b</sup> (λ <sub>max</sub> nm)	PL <sup>c</sup> (λ <sub>max</sub> nm)	EL (λ <sub>max</sub> nm)
165	16300	1.70	428	183	380	420 (382)	452
167	23200	2.30	441	50	342	396 (342)	412
168	29200	1.97	418	86	376	420 (380)	452
174	34400	2.01	429	138	392	424 (394)	456
190	7000	1.85	426	137	378	424 (394)	476
221	14100	1.80	430	190	362	410 (364)	440
206	38200	2.15	358	NO <sup>f</sup>	392	432 (394)	468
231	39300	2.62	405	123	428	522 (430)	520
215	13100	1.65	433	140	388	426 (384)	456
133	29000	2.27	420	72	358	422 (360)	468
280	976	1.21	278	70	NA <sup>d</sup>	NA	NA
282	4920	1.57	454	182	394 <sup>e</sup>	448 (396) <sup>e</sup>	488
278	2550	1.35	449	128	380 <sup>e</sup>	428 (382) <sup>e</sup>	NA
284	1860	1.28	236	54	368 <sup>e</sup>	430 (370) <sup>e</sup>	NA
198	7990	2.52	436	174	384	448 (386)	452
199	6890	1.50	421	NO	384	424 (386)	NA
201	14100	1.68	405	76	388	450 (378)	460
273	5190	1.38	409	175	364	442 (366)	468

【0370】

a ポリスチレン標準を使用してTHF中でサイズ排除クロマトグラフィーによって測定された、重量平均分子量。b ソリッドステート薄膜として。c ソリッドステート薄膜として、括弧内の数値は励起波長である。d 入手不能。e トルエン溶液中。f 観察されず。

【図面の簡単な説明】

【0371】

【図 1】 図1は、ELデバイスの基本構造を示す断面図である。

【図 2】 図2は、化合物231の吸収(AB)スペクトル及びフォトルミネセンス(PL)スペクトルを示す図である。

【図 3】 図3は、化合物231から製作されたELデバイスのELスペクトルを示す図である。

【図 4】 図4は、化合物231から製作されたELデバイスの電圧-電流密度及び輝度の特性を示す図である。

【図 5】 図5は、化合物206の吸収(AB)スペクトル及びフォトルミネセンス(PL)スペクトルを示す図である。

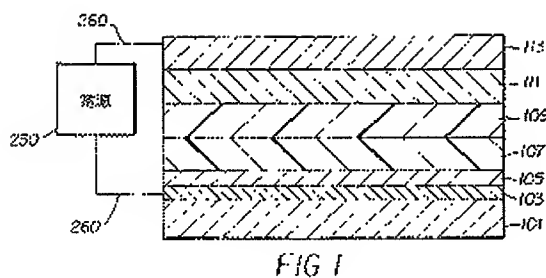
(92)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

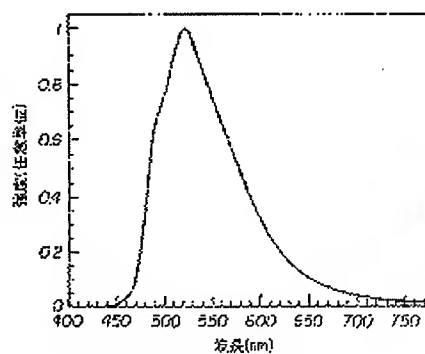
【図 6】 図6は、化合物206から製作されたELデバイスのELスペクトルを示す図である。

【図 7】 図7は、化合物206から製作されたELデバイスの電圧-電流密度及び輝度の特性を示す図である。

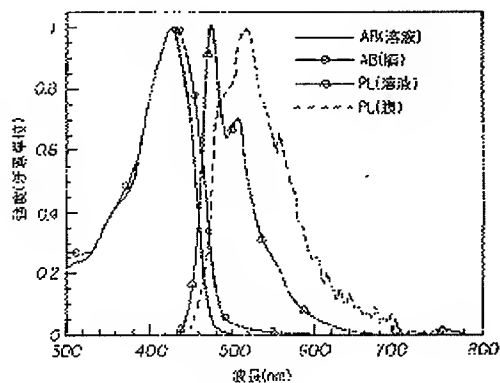
【図 1】



【図 3】



【図 2】



(93)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

【図 4】

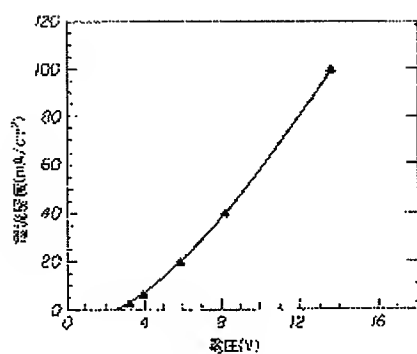


FIG 4

【図 5】

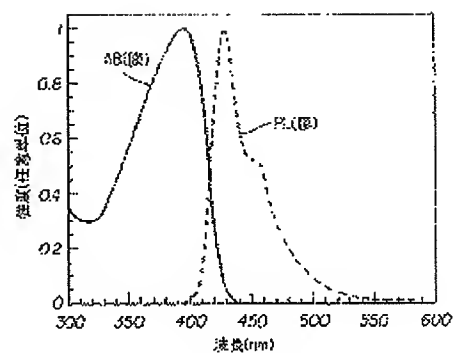


FIG 5

【図 6】

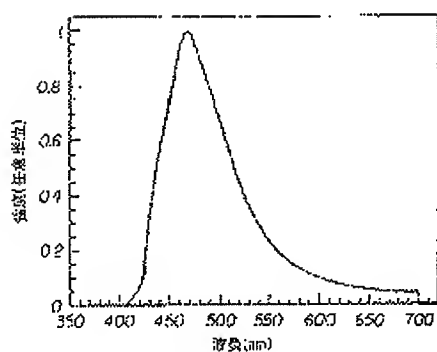


FIG 6

【図 7】

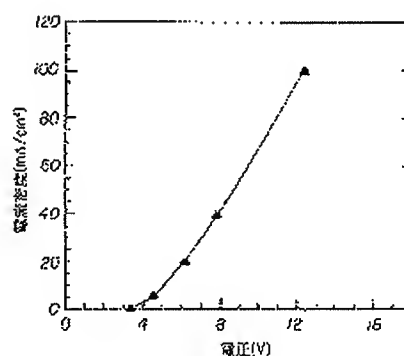


FIG 7

(94)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/JP 03/40731
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/20 H01L51/30 C07C211/54 C07C43/215 C08G61/10 C08G61/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K H05B H01L C07C C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Description of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/54385 A (DOW CHEMICAL CO) 28 October 1999 (1999-10-28) * pages 4-5, Examples, claims *	1-7
X	WO 01/81294 A (SONY INT EUROP GMBH ;MITEVA TZENKA (DE); YASUDA AKIO (DE); KNOLL W) 1 November 2001 (2001-11-01) * pages 10-11, Examples, claims *	1-7
X	WO 97/33323 A (UNIAK CORP) 12 September 1997 (1997-09-12) * Examples, claims, figures 1A-1G *	1-7
X	WO 01/96454 A (MAXDEM INC ;MARROCCO MATTHEW L III (US); MOTAMEDI FARSHAD J (US)) 20 December 2001 (2001-12-20) * page 23, Example 4, page 24, Example 5, page 29, Example 25, claims *	1-7
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<b>* Special categories of cited documents</b> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claims or which is cited to establish the substantive date of another claim or other special reason (to be specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" prior document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document(s) is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 May 2004		Date of mailing of the international search report 25/05/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5510, PatenstraBe 2 Munich 52, 85355 Munich, Germany Tel: (+49-89) 340-2060, Fax: (+49-89) 340-2060 E-mail: (+49-89) 340-2060		Authorized officer Nemes, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) January 2004

(95)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 03/40731

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim no.
X	EP 1 138 746 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 4 October 2001 (2001-10-04) * page 10, chemical formula 41, page 30, Example 6, page 31, Example 7, claims *	1-7
P, X	WO 03/051092 A (CANON KK ; CHEN JIAN PING (US)) 19 June 2003 (2003-06-19) * page 13, Example 8, page 14, Example 10, claims *	1-7

Form PCT/ISA/210 (for the publication of second sheets) (January 2004)



(95)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/ US 03 /40731

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

## Continuation of Box I.2

The initial phase of the search revealed a very large number of documents relevant to the issue of novelty. So many documents were retrieved that it is impossible to determine which parts of the claims may be said to define subject-matter for which protection might legitimately be sought (Article 6 PCT). For these reasons, a meaningful search over the whole breadth of the claims is impossible. Consequently, the search has been restricted to compounds (i), (ii) and (iii) of claim 1, wherein X1, X2, X3 and X4 are CH, in combination with the use in an electroluminescent device.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

(97)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>	International application No. <b>PCT/US 03/40731</b>
<b>Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)</b>	
This International Search Report has not been established with respect to certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matters not required to be searched by this Authority, namely:	
2. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically: <b>see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210</b>	
3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
<b>Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)</b>	
This International Searching Authority found multiple inventions in the International application, as follows:	
1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.	
2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
<b>Remark on Protest</b>	<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet) (11) (July 1993)

(98)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No.

PCT/US 03/40731

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9954385 A	28-10-1999	US 6309763 B1	30-10-2001
		CA 2294485 A1	28-10-1999
		CN 1263542 T	16-08-2000
		DE 69908522 D1	10-07-2003
		DE 69908522 T2	15-04-2004
		EP 0988337 A1	29-03-2000
		JP 2002506481 T	26-02-2002
		WO 9954385 A1	28-10-1999
		US 2001026878 A1	04-10-2001
WO 0181294 A	01-11-2001	EP 1149827 A1	31-10-2001
		AU 6221801 A	07-11-2001
		CN 1366516 T	28-08-2002
		DE 60007080 D1	22-01-2004
		WO 0181294 A1	01-11-2001
		JP 2003531186 T	21-10-2003
		US 2002173617 A1	21-11-2002
WO 9733323 A	12-09-1997	DE 69724107 D1	18-09-2003
		EP 0885461 A1	23-12-1998
		JP 2000506916 T	06-06-2000
		WO 9733323 A1	12-09-1997
		US 5900327 A	04-05-1999
WO 0196454 A	20-12-2001	AU 6979001 A	24-12-2001
		CN 1441826 T	10-09-2003
		EP 1297060 A1	02-04-2003
		JP 2004503640 T	05-02-2004
		WO 0196454 A1	20-12-2001
		US 2002028347 A1	07-03-2002
EP 1138746 A	04-10-2001	EP 1138746 A1	04-10-2001
		JP 2001342459 A	14-12-2001
		US 2002027623 A1	07-03-2002
WO 03051092 A	19-06-2003	US 2003143422 A1	31-07-2003
		WO 03051092 A1	19-06-2003

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2003)

(99)

JP 2006-512395 A 2006.4.13

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 7 C 43/21 (2006.01)  
 C 0 7 C 43/275 (2006.01)  
 C 0 7 D 333/08 (2006.01)  
 C 0 8 G 61/00 (2006.01)  
 H 0 1 L 51/50 (2006.01)  
 H 0 5 B 33/12 (2006.01)

C 0 9 K 11/06 6 5 5  
 C 0 9 K 11/06 6 4 0  
 C 0 9 K 11/06 6 5 0  
 C 0 9 K 11/06 6 4 5  
 C 0 9 K 11/06 6 8 0  
 C 0 7 C 211/54  
 C 0 7 C 211/58  
 C 0 7 C 211/61  
 C 0 7 C 43/21  
 C 0 7 C 43/275  
 C 0 7 D 333/08  
 C 0 8 G 61/00  
 H 0 5 B 33/14 B  
 H 0 5 B 33/12 C

(72)発明者 チェン, シーイン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 8 0, ウェブスター, リンドセイ サークル 8 2 1

(72)発明者 バエス, キャサリン ミシェル

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 0, ロチェスター, フララディ ストリート 4 2

(72)発明者 ベネット, グレース エー

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 5 4 6, スコッツビル, ノース ロード 1 4 3 0

F ターム (参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 DA05 DB03 FA01

4H006 AA01 AA03 AB92 GP01 GP03 GP06

4J032 CA12 CB01 CD02